PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

No. 16. 15. August 1910. 11. Jahrgang.
Redaktionsschluß für No. 17 am 15. August 1910.

INHALT:

Originalmitteilungen:
H. Löwy u. G. Leimbach, Eine elektrodynamische Methode zur Erforschung des Erdinnern. I. S. 697.
W. Seitz, Geschwindigkeit von Elektronen, welche durch weiche Röntgenstrahlen erzeugt werden. S. 705.
P. Ehrenfest, Ungleichförmige Elektrizitätsbewegungen ohne Magnet- und Strahlungsfeld. S. 708.
E. N. da C. Andrade, Über das zähe Fließen in Metallen und verwandte Erscheinungen. S. 709.

17. Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft zu Gießen vom 5.—8. Mai 1910. S. 715.
W. Nernst, Neuere Entwicklung der Theorie der galvanischen Elemente. S. 716.
F. Krüger, Über galvanische Polarisation. S. 719.
E. Gehrcke, Strahlen der positiven Elektrizität. S. 731.
O. Reichenheim, Das magnetische Spektrum und das Dopplerspektrum der Kanalstrahlen. S. 732.
M. Reinganum, Zur Thermodynamik des Isopentans. S. 735.
Bericht über die weiteren Vorträge. S. 736.

Vorträge und Reden:
H. v. Mangoldt, Längen- und Zeitmessung in der Relativitätstheorie. S. 737.

Personalien. S. 744.

Gesuche. S. 744.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Eine elektrodynamische Methode zur Erforschung des Erdinnern.

(Erste Mitteilung.)

Von Heinrich Löwy und Gotthelf Leimbach.

Bis vor kurzem noch waren die geologischen Methoden die einzigen, die uns einen einigermaßen zuverlässigen und detaillierten Aufschluß über die Konstitution des Erdinnern geben konnten. So überraschend in vielen Fällen die Sicherheit ist, mit der der Geologe z. B. über das Vorhanden- oder Nichtvorhandensein von Grundwasser an einer bestimmten Stelle des Erdinnern entscheidet, so bleibt doch zu bedenken, daß seine Schlüsse stets nur Analogieschlüsse sind, die — unter Annahme einer gewissen Kontinuität der Lagerungsverhältnisse — von Bekanntem auf Unbekanntes extrapolieren, und notwendig versagen müssen, wo jene Kontinuität durchbrochen ist. Einer geologischen Aussage kommt niemals jener Grad von Gewißheit zu, welchen eine Tiefbohrung besitzt.

Inzwischen ist aber durch das Aufblühen der Seismologie eine direkte Methode geschaffen worden, die jenem Ideal an Sicherheit sehr viel näher kommt. In seiner neuen Arbeit über Erdbebenwellen[1]) (§ 1 „Seismik als Mittel zur Erforschung des Erdinnern") sagt E. Wiechert nach einer Besprechung der bisher vorhandenen Methoden: „Ganz anders steht es um die Erdbebenwellen. Durch ihre Beobachtung können wir wirklich lokalisieren, können wir die elastische Beschaffenheit des Erdinnern in den einzelnen Schichten und Ort für Ort in diesen bis herab zu den größten Tiefen erschließen. Der Umstand, daß die Erdbebenwellen durch den Erdkörper tatsächlich hindurchgehen, macht uns diesen gewissermaßen durchsichtig, erlaubt uns Außenstehenden sein Inneres zu durchforschen."

Im folgenden teilen wir eine neue, auf wesentlich anderen Grundlagen beruhende Methode mit, welche sich vielleicht geeignet erweisen dürfte, die Ergebnisse der Seismik in bestimmter Hinsicht zu ergänzen. Während nämlich die Seismik Aufschluß über die elastische Beschaffenheit des Erdinnern gibt, ermöglicht die neue Methode, das Erdinnere mit Rücksicht auf seine elektrischen Eigenschaften zu erforschen. Diese Methode stützt sich im wesentlichen auf die Tatsache, daß elektrische Wellen — wie es auch die Theorie voraussehen läßt — trockenes Erdreich und Gestein ohne erhebliche Schwächung passieren. Über Versuche im größerem Maßstabe, die wir zu diesem Nachweise unternommen haben, wird weiter unten berichtet.

Zunächst ist das Folgende klar: Wenn überhaupt elektrische Wellen auf größere Tiefen in den Erdboden eindringen, so müssen sich mit ihrer Hilfe etwa eingelagerte Metallmassen nachweisen lassen. In der Praxis wird man sich insbesondere zweier Anordnungen bedienen, welche wir kurz als „Reflexionsmethode" und „Absorptionsmethode" unterscheiden wollen.

Bei der ersten Methode wird an einem bestimmten Punkte A der Erdoberfläche eine schräg gegen die Oberfläche gerichtete Sendeantenne AB aufgestellt; die Wellen, welche vom Sender ausgehen, werden an einem Medium (M),

1) Wiechert und Geiger, „Bestimmung des Weges der Erdbebenwellen im Erdinnern," diese Zeitschr. 11, 294, 1910.

dessen elektrische Leitfähigkeit oder Dielektrizitätskonstante von den entsprechenden Konstanten der Umgebung wesentlich verschieden sind, reflektiert und gelangen an einen bestimmten Punkt der Erdoberfläche, der mit dem Empfangsapparate ($A'B'$) aufzusuchen ist. Empfänger

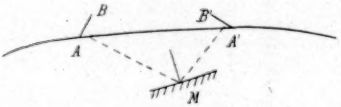


Fig. 1.

und Sender wirken als gerichtetes System, welches erlaubt, die direkt durch Luft oder Erdboden übermittelten Wellen von den reflektierten zu trennen. Variiert man — bei konstanter Lage des Senders — den Winkel des Empfängers, so durchläuft die Empfangswirkung zwei Maxima, von denen das eine wesentlich von den direkten Wellen, das andere wesentlich von den reflektierten herrührt. Vorversuche in der Schwimmhalle des Göttinger Stadtbadehauses (Bassin 19 m lang, 9 m breit, 1—3 m tief), bei welchen sich die elektrischen Wellen ($\lambda = 2{,}5$ m) durch das Wasser fortpflanzten und am Boden des Bassins, bezw. an der Wasseroberfläche reflektiert wurden, haben gezeigt, daß für bestimmte Lagen des Senders diese beiden Maxima in der Tat sehr deutlich ausgeprägt sind[1]).

Nicht immer werden aber — selbst bei Vorhandensein von leitfähigem Material — reflektierende Flächen zur Verfügung stehen. Das ist der Fall, wo Erzgänge in nahezu senkrechter Richtung in die Tiefe gehen. Streichen diese Gänge parallel („Gangzüge"), so stellen sie, von der Erdoberfläche gesehen, ein Metallgitter (nach Art des Hertzschen Drahtgitters) dar und ermöglichen gemäß den hierbei geltenden Sätzen den Nachweis durch Reflexion. Grundwasserspiegel, Kohlenflöze und Erzlager, die im allgemeinen nahezu parallel zur Erdoberfläche streichen, werden meist Reflexionsflächen von genügender Ausdehnung (oft mehrere Quadratkilometer) darbieten. Die Rauheit der Oberfläche kommt bei der Größe der verwandten Wellenlänge kaum in Betracht.

Diese Reflexionsmethode wird praktisch nur für kleinere Tiefen (das sind aber Tiefen bis zu 1000 m) brauchbar sein, da lange Antennenmaste, die zur Überwindung größerer Distanzen erforderlich sind, das Aufsuchen des reflektierten Strahles zu beschwerlich machen würden. Für unsere Versuche benutzen wir zum Tragen einer Harfenantenne einen 8 m langen Mast, der aus 3 Bambusrohren mittels Messingröhren zusammengesetzt ist. Die einzelnen Teile sind an einem 2 m langen Hilfsmast verseilt. Mittels dieses Hilfsmastes läßt sich die Antenne mit Leichtigkeit auf jeden beliebigen Winkel gegen die Erdoberfläche einstellen.

Bei der Absorptionsmethode kommen Bohrlöcher von ca. 300 m Tiefe zur Anwendung, in welche die Antennendrähte versenkt werden. Werden elektrische Wellen, die vom Sender (S) ausgehen (Fig. 2), von dem Empfänger E_1 an-

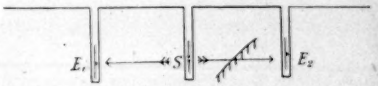


Fig. 2.

gezeigt, aber nicht angezeigt von dem gleichweit entfernten Empfänger E_2, so bedeutet das, daß im Strahlenweg von S nach E_2 elektrisch leitfähige Massen eingelagert sind, die teils durch Reflexion, teils durch Absorption den Durchgang der Wellen verhindern.

Zunächst dürfte es als ein großer Nachteil dieser Methode erscheinen, daß Bohrlöcher verwandt werden. Dagegen ist zu sagen, daß die Absorptionsmethode als eine Methode zur systematischen Durchforschung großer Gebiete gedacht ist, — im Gegensatz zur Reflexionsmethode, die entsprechend ihrer größeren Beweglichkeit ohne großen Aufwand an jedem beliebigen Orte angewandt werden kann. Die beträchtliche Tiefe der Bohrlöcher ist erforderlich, erstens um symmetrische Antennen von ca. 100 m Gesamtlänge darin unterzubringen, zweitens aber, um die Äquatorialebene des Senders möglichst in trockenes Gebiet zu verlegen. Rechnen wir mit einer maximalen Reichweite von 400 km, was sicher nicht zu hoch gegriffen ist (vgl. das Folgende!), so wäre das zu untersuchende Gebiet etwa in ein quadratisches Netz von 50 km Seitenlänge einzuteilen, an dessen Eckpunkten die Bohrlöcher anzubringen sind. Bei dieser Anordnung würde pro 2500 km^2 über 200 verschiedene Punkte variabler Tiefe durchforscht. Zur systematischen Erforschung der ganzen ungarischen Tiefebene würden 48 Bohrlöcher ausreichen, deren Kosten bei 300 m Tiefe nicht mehr als 440000 M. betragen würden, während ein einziges Bohrloch von 1000 m

1) Auch an dieser Stelle sprechen wir dem Verwalter des Stadtbadehauses, Herrn H. Siebert, für sein liebenswürdiges Entgegenkommen unseren besten Dank aus.

Tiefe 30000 M. kostet. Ein wesentlicher Vorteil dieser Methode besteht aber darin, daß sie gestattet, mit Bohrlöchern von bestimmter Tiefe sehr viel tiefer gelegene Punkte des Erdinneren zu erforschen. Zufolge der Erdkrümmung passieren nämlich die elektrischen Wellen bei Distanzen von 300 km Punkte von 1000 m Tiefe.

Wie kommt es, daß so naheliegende Anwendungsmöglichkeiten sich bisher der Beachtung entzogen haben? Das mag zweierlei Gründe haben: Einmal ist man — schon von den Elementen der Elektrizitätslehre her — gewohnt, die Erde als Leiter anzusehen und ist in dieser Hinsicht verführt, die Absorption elektrischer Wellen im Erdboden zu überschätzen. Anderseits aber dürfte die große geologische Mannigfaltigkeit des Erdinneren manchen abgeschreckt haben, bei so äußerst komplizierten Verhältnissen noch auf klare Resultate zu hoffen.

Was den ersten Punkt betrifft, so sprechen hier die mathematischen Formeln eine genügend klare Sprache. Erweitert man die Hertzsche Lösung der Feldgleichungen[1]) auf den Fall, daß der Oszillator in einem beliebig leitfähigen Medium eingebettet ist, so erhält man für die elektrischen Feldstärken die Ausdrücke:

$$\mathfrak{E}_x = \frac{in}{c}\frac{1}{k^2}e^{ikr}\left(\frac{3xz}{r^5} - \frac{3xz}{r^4}(ik) + \frac{xz}{r^3}(ik)^2\right)$$

$$\mathfrak{E}_y = \frac{in}{c}\frac{1}{k^2}e^{ikr}\left(\frac{3yz}{r^5} - \frac{3yz}{r^4}(ik) + \frac{yz}{r^3}(ik)^2\right)$$

$$\mathfrak{E}_z = -\frac{in}{c}\frac{1}{k^2}e^{ikr}\left(\frac{r^2-3z^2}{r^5} - \frac{r^2-3z^2}{r^4}(ik) + \frac{r^2-z^2}{r^3}(ik)^2\right),$$

$$\text{wo } k^2 = \frac{\varepsilon n^2 + in\sigma}{c^2}$$

bedeutet[2]). (ε Dielektrizitätskonstante, $\sigma = 4\pi c^2 \sigma_{mag}$ Leitfähigkeit, n Frequenz; Permeabilität $\mu = 1$ gesetzt.)

Für große Entfernungen r ist

$$\mathfrak{E} = -i\frac{n}{c}\sin\vartheta\,\frac{e^{ikr}}{r},$$

wenn wir mit ϑ den Winkel zwischen der z-Achse und r bezeichnen. Der Faktor:

$$\frac{e^{-\beta r}}{r}$$

bestimmt die Abnahme der Feldstärken mit der Entfernung, die Größe β

$$\beta = +\sqrt{-\frac{\varepsilon n^2}{2c^2} + \sqrt{\frac{\varepsilon^2 n^4}{4c^4} + \frac{n^2\sigma^2}{4c^4}}}$$

speziell die Extinktion der Wellen.

Für trockene Erde ist nach Zenneck[1]) $\sigma = 10^7$, $\varepsilon = 4$, also für eine Wellenlänge in Luft $\lambda_0 = 200$ m

$$\beta = 0{,}00002.$$

Das ergibt für die Distanzen von ca. 1 km (wie sie bei der Reflexionsmethode in Betracht kommen):

$$e^{-\beta r} = 10^{-1},$$

man hätte also mit einer Erregung zu arbeiten, wie sie in Luft zur Überwindung der 10 bis 100fachen Distanz erforderlich ist. Für $r = 300$ km ergibt sich schon eine nahezu vollständige Extinktion der Wellen. Noch ungünstiger werden natürlich die Verhältnisse, wenn man die Werte für nassen Boden ($\sigma = 5 \cdot 10^8$, $\varepsilon = 10$) zugrunde legt. Nun gelten aber die Zenneckschen Angaben für Boden, welcher der obersten Schicht der Erdoberfläche entnommen ist, so daß der von ihm als „trocken" bezeichnete Boden keineswegs jenen Grad von Trockenheit besitzt wie Bodenproben desselben Materials, die einer tiefer gelegenen Schicht entnommen sind. Dazu kommt, daß speziell in Norddeutschland, worauf sich offenbar jene Angaben beziehen, die Verhältnisse infolge der großen Feuchtigkeit besonders ungünstig liegen. In den Tropen würden auch die obersten Bodenschichten in der Trockenzeit eine viel geringere Leitfähigkeit haben; eine genaue Bestimmung derselben müßte allerdings an Ort und Stelle ausgeführt werden. Lateritproben (aus Ubiri), welche uns von der Deutschen Kolonialschule zu Witzenhausen freundlichst zur Verfügung gestellt wurden, haben einen dem Zenneckschen Werte für trockenen Boden naheliegenden Wert ergeben. Denselben bezw. einen noch geringeren Wert ergaben zwei andere Lateritproben (aus Kpeme in Togo), die wir Herrn Geheimrat Wohltmann-Halle verdanken. Das ist deshalb von großem Interesse, weil der Laterit, welcher die für nahezu alle Tropenländer charakteristische Bodenart darstellt[2]), gerade durch einen relativ großen Gehalt an Eisenoxyd und Eisenoxydhydrat charakterisiert ist.

Aus dem Gesagten geht hervor, daß Distanzen, wie sie bei der Reflexionsmethode in Frage kommen, zu trockenen Zeiten sowohl in unseren feuchten Gegenden, als insbesondere in den Tropen (trotz des Eisengehalts der dortigen

1) M. Abraham, Enzyklop. d. Math. Wiss. V. 18, Nr. 4.
2) A. Sommerfeld, Ann. d. Phys. **28**, 678, 1909.

1) J. Zenneck, Ann. d. Phys. **23**, 859, 1907.
2) F. Wohltmann, „Handbuch der tropischen Agrikultur", Bd. 1, S. 136, 1892.

Böden) ohne weiteres überwunden werden können. Bei der Absorptionsmethode, wo es sich um wesentlich größere Distanzen (300 und mehr km) handelt, kommen aber — bei der zuvor geschilderten Anordnung — nur verhältnismäßig tiefgelegene Schichten in Betracht, und wir glauben nicht fehlzugehen, wenn wir für jene Schichten Werte ansetzen, wie sie in der Literatur für Quarz, Kalkspat, Glimmer, Flußspat, Serpentin usw. zu finden sind. So würde für $\varepsilon = 5$, $\sigma = 10^5$ (nach Wiechert die Leitfähigkeit des Serpentins) $\beta = 0{,}0000002$, also für $r = 300$ km

$$e^{-\beta r} = 10^{-1},$$

während für $\sigma = 10^{-3}$, $\varepsilon = 4{,}5$ (Quarz bei 100° C) praktisch keine Absorption vorhanden ist.

In Wirklichkeit dürfte sogar die Leitfähigkeit eines Serpentinstückes, die im Laboratorium bestimmt wurde, etwas größer sein als die Leitfähigkeit desselben Stückes an seinem Fundort, falls derselbe sich in großer Tiefe befindet. Überhaupt kommt es bei dieser Frage weniger auf die besondere Natur des Gesteins als auf seinen Feuchtigkeitsgehalt an, und dieser letzte ist wesentlich durch die tektonische Lagerung des Gesteins bestimmt. Damit wird für unsern Zweck die Frage nach den Feuchtigkeitsverhältnissen im Erdinnern von fundamentaler Bedeutung. Einer freundlichen Mitteilung von Herrn Geheimrat v. Koenen-Göttingen entnehmen wir, daß „ein nennenswerter Wassergehalt bei größeren Tiefen nicht zu erwarten ist, es sei denn, daß das Gestein stark und bis zu großen Tiefen hinab zerklüftet und diese Klüfte wasserführend wären." Ausgedehnte, von Feuchtigkeit durchtränkte Gebiete werden in größeren Tiefen nur ganz ausnahmsweise anzutreffen sein. In dieser Hinsicht darf man sich auch nicht durch die große Feuchtigkeit täuschen lassen, die man in Bergwerken selbst in großen Tiefen antrifft, da diese Feuchtigkeit gewöhnlich nur eine Folgeerscheinung des Bergbaues ist: die vielen künstlichen Öffnungen des Erdreichs, die Schächte und Sohlen sind es, die den atmosphärischen Wässern und warmen Wettern einen bequemen Eintritt in das Erdinnere auftun. Ein Grundwasserspiegel von 700 m Tiefe, wie er sich in den Silberbleierzgruben zu Mapimi in Mexiko vorfindet, wird von R. Beck geradezu als Kuriosum angeführt.[1])

Mit diesen Betrachtungen haben wir bereits den zweiten Punkt, betreffend die große geologische Mannigfaltigkeit des Erdinneren, berührt. Ein oberflächlicher Blick auf irgendeine geologische Reliefkarte zeigt, wie schon für verhältnismäßig geringe Tiefen eine große Anzahl verschiedener Gesteinsschichten sich übereinander lagern, und es entsteht hier die Frage, ob die Sprünge der elektrischen Konstanten, welche an jenen Trennungsflächen statthaben, nicht imstande sind, Reflexionen der elektrischen Wellen hervorzurufen, die wir irrtümlicherweise aus dem Vorhandensein von Grundwasserspiegeln und Erzlagern erklären könnten. Eine einfache Betrachtung lehrt, daß jene Mannigfaltigkeit, so groß sie auch in geologischer und petrographischer Hinsicht sein mag, vom elektrischen Standpunkt betrachtet vielmehr den Eindruck größter Einförmigkeit hervorruft. Der absolute Wert der Leitfähigkeit jener Schichten ist so gering, daß selbst die höchsten Differenzen, die in dieser Beziehung auftreten könnten, keine nachweisbaren Reflexionen hervorrufen würden. Betrachten wir den extremen Fall, daß zwei trockene Schichten gleicher Dielektrizitätskonstanten ($\varepsilon = 4{,}5$), aber äußerst verschiedener Leitfähigkeit:

$\sigma_1 = 10^{-4}$ (entsprechend Quarz bei 100° C)
$\sigma_2 = 10^{4}$ („ Serpentin)

zusammenstoßen, so ergibt sich für das Reflexionsvermögen r[1])

$$r = 10^{-8},$$

also keinerlei praktisch nachweisbare Reflexion. Von größerem Einfluß sind Unterschiede der Dielektrizitätskonstante. Aber selbst die größten Unterschiede, die in dieser Hinsicht auftreten können, haben keine nachweisbaren Reflexionen zur Folge. Da Dielektrizitätskonstanten von Gesteinen nicht bestimmt worden sind, haben wir die beiden extremsten Werte herausgegriffen, welche für gesteinsbildende Mineralien in der Literatur zu finden sind. Das sind die Werte

$$\varepsilon_1 = 4$$
$$\varepsilon_2 = 8$$

($\sigma_1 = \sigma_2 = 0$ gesetzt). Es ergibt sich

$$r = 0{,}03,$$

während für die Kombination „trockener Boden, nasser Boden" (Zenneckesche Werte!)

$$r = 0{,}1$$

wird.

Diese einfachen Abschätzungen werden vollauf bestätigt durch die folgende eingehendere Betrachtung: Eine ebene elektrische Welle ($\mathfrak{E} = \mathfrak{E}_y$, $\mathfrak{H} = \mathfrak{H}_z$) pflanze sich in der x-Richtung durch einen geschichteten Leiter hindurch. Die Trennungsflächen der einzelnen Schichten sollen senkrecht zur x-Richtung stehen. Wir wollen den speziellen Fall behandeln, daß vier verschiedene Materialschichten vorhanden sind. Die Aufgabe ist analog dem optischen Problem der

1) R. Beck, „Die Lehre von den Erzlagerstätten," 3. Auflage, Bd. II, S. 304, 1909.

1) M. Abraham, „Theorie der Elektrizität", Bd. I, § 70/71 ($\sigma = \varepsilon^2 \sigma_{\text{mag}}$).

Newtonschen Ringe, mit dem Unterschiede, daß im vorliegenden Falle statt zwei Grenzebenen drei vorhanden sind und das Material nicht durchsichtig, sondern beliebig stark absorbierend sein darf. μ ist $= 1$ gesetzt. Innerhalb der einzelnen Gebiete gilt für $\mathfrak{E}_y$ die Differentialgleichung

$$\frac{\varepsilon}{c^2}\frac{\partial^2 \mathfrak{E}_y}{\partial t^2} + \frac{4\pi\sigma}{c^2}\frac{\partial \mathfrak{E}_y}{\partial t} = \frac{\partial^2 \mathfrak{E}_y}{\partial x^2}$$

und dieselbe Gleichung für $\mathfrak{H}_z$[1]).

Die Lösung dieser Gleichungen lautet:

$$\mathfrak{E}_y = a e^{i\nu\left(t - p\frac{x}{c}\right)} - b e^{i\nu\left(t + p\frac{x}{c}\right)}$$

$$\mathfrak{H}_z = a\psi e^{i\nu\left(t - p\frac{x}{c}\right)} + b\psi e^{i\nu\left(t + p\frac{x}{c}\right)},$$

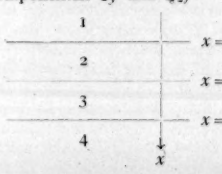
wobei

$$p = n - ik$$

(n Brechungsindex, k Extinktionskoeffiz.) und

$$\psi = \frac{n - ik}{\mu} = n - ik$$

ist. Die Grenzbedingungen (Stetigkeit der Tangentialkomponenten $\mathfrak{E}_y$ und $\mathfrak{H}_z$)



geben 6 Gleichungen für die 6 unbekannten b_1, a_2, b_2, a_3, b_3 und a_4; $b_4 = 0$, da im Medium 4 nur eine in der positiven x-Richtung forteilende Welle vorhanden ist. Die Auflösung dieser Gleichungen ergibt für das gesuchte Verhältnis der reflektierten zur einfallenden Amplitude im Medium 1:

$$\frac{b_1}{a_1} = \frac{\psi_2(a_2 + b_2) - \psi_1(a_2 - b_2)}{\psi_2(a_2 + b_2) + \psi_1(a_2 - b_2)},$$

wobei

$$a_2 + b_2 =$$

$$= \frac{1}{4} a_4 e^{-i\Delta_4}\left\{e^{i(\Delta_3 - \delta_3)}\left(\frac{\psi_4}{\psi_3} + 1\right)\left[e^{i\delta_2}\left(\frac{\psi_3}{\psi_2} + 1\right) \pm \right.\right.$$

$$\left. \pm e^{-i\delta_2}\left(\frac{\psi_3}{\psi_2} - 1\right)\right] + e^{-i(\Delta_3 - \delta_3)}\left(\frac{\psi_4}{\psi_3} - 1\right)$$

$$\left.\left[e^{i\delta_2}\left(\frac{\psi_3}{\psi_2} - 1\right) \pm e^{-i\delta_2}\left(\frac{\psi_3}{\psi_2} + 1\right)\right]\right\}$$

und

$$\frac{\nu p_k d}{c} = \delta_k \text{ und } \frac{\nu p_k D}{c} = \Delta_k$$

ist.

Eine allgemeine Diskussion der Lösung nach Art, wie sie von Voigt[1]) für drei Medien ausgeführt ist, würde ergeben, bei welchen Schichtdicken man Auslöschung der Wellen durch Interferenz zu erwarten hat. Für unseren besonderen Zweck hat eine solche Diskussion keinen Wert, da wir ja die Dicke der einzelnen Schichten im Erdboden nicht kennen. Es genügt, wenn wir uns vor Augen halten, daß solche Auslöschungen der Wellen eintreten können, da unsere Empfangsantenne „auf Unendlich akkommodiert". Es besteht hiernach die Möglichkeit, daß leitfähige Flächen sich durch Interferenz dem Nachweise entziehen. Keinesfalls wird aber, wie die folgende Berechnung zeigt, der umgekehrte Fall eintreten, daß Schichten verschiedenartigen, aber nichtleitenden Materials durch Reflexion das Vorhandensein von leitendem Material vortäuschen. Wir betrachten den Fall, daß vier Gesteinsschichten von möglichst großen Unterschieden der Dielektrizitätskonstanten $\varepsilon_1 = 4$, $\varepsilon_2 = 8$, $\varepsilon_3 = 4$, $\varepsilon_4 = 8$ aufeinanderfolgen. ($\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3 = \sigma_4 = 10^4$.) Die Dicke der Schichten betrage 300 m.

$$\begin{array}{ll} \varepsilon_1 = 4,\ \sigma_1 = 10^4 & \\ \hline \varepsilon_2 = 8,\ \sigma_2 = 10^4 & x = 0 \\ \hline \varepsilon_3 = 4,\ \sigma_3 = 10^4 & x = d = 3{,}10^4 \\ \hline \varepsilon_4 = 8,\ \sigma_4 = 10^4 & x = D = 6{,}10^4. \end{array}$$

Dann ergibt unsere Formel für eine Wellenlänge in Luft $\lambda_0 = 100$ m

$$\left|\frac{b_1}{a_1}\right|^2 = 0{,}02;$$

ersetzt man aber die unterste Schicht durch Süßwasser,

$$\varepsilon_4 = 80,\ \sigma_4 = 10^7,$$

so wird das Verhältnis der reflektierten zur einfallenden Strahlung

$$\left|\frac{b_1}{a_1}\right|^2 = 0{,}4.$$

Damit ist also gezeigt, daß auch durch mehrfache Reflexionen an verschiedenen Gesteinsschichten keine einer Metallreflexion vergleichbare Wirkung hervorgerufen wird. Bei der Berechnung wurden der Einfachheit halber ebene Wellen angenommen; eine bessere Annäherung an die wirklichen Verhältnisse würde man erzielen, indem man den Sender durch einen in der $x = 0$-Ebene befindlichen Dipol versinnlichen und die elektrischen Schwingungen um diesen Dipol untersuchen würde. Auf diese Frage wird man geführt, wenn man in dem unlängst von Sommerfeld behandelten Problem[2]) die Ebene um 90° dreht. Diese Modifikation bedeutet aber, wie man auf den ersten Blick sieht,

1) M. Abraham, l. c., § 70.

1) W. Voigt, Göttinger Nachrichten S. 287, 1908.
2) A. Sommerfeld, Ann. d. Phys. **28**, 665, 1909.

eine wesentliche Komplikation des Problems, da durch diese Drehung die axiale Symmetrie der Anordnung verloren geht.

Die oben dargelegten theoretischen Betrachtungen werden in vollem Umfange durch das Experiment bestätigt. Im folgenden berichten wir über Versuche, betreffend die Fortpflanzung elektrischer Wellen durch Gestein, welche die Grundlage für die praktischen Anwendungen bilden. Den Bericht über die Reflexions- und Absorptionsversuche behalten wir einer folgenden Mitteilung vor.

Die ersten Versuche, die wir am 2. Juli 1910 im Rammelsberg bei Goslar ausführten, hatten ein völlig negatives Resultat. Der Rammelsberg enthält die verschiedenartigsten Metalle in erheblicher Menge: Blei, Zink, Silber, Kupfer, Eisen; in geringen Mengen auch Quecksilber. Die Magnetnadel wird — wie uns von Herrn Bergrat Wolff demonstriert wurde — von manchen Proben des dortigen Gesteins abgelenkt. Wir dachten nun durch Versuche zwischen gleichweit entfernten Sohlen in abgebautem und nicht abgebautem Gebiete direkt die Absorption durch Metallager messen zu können. Wir begannen die Versuche im abgebauten Gebiete, etwa 100 m unter Tag, in zwei in gleicher Tiefe liegenden Sohlen, welche (siehe die Figur) in einer Distanz von etwa 3 m nahezu parallel ausliefen und erst in weiterer Entfernung mehr und mehr divergent wurden.

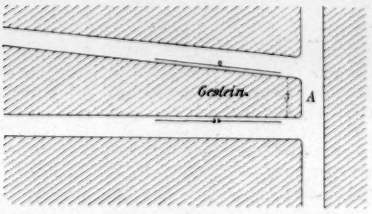


Fig. 3.

Bei diesen, wie allen weiteren Versuchen wurden symmetrische Antennen verwandt, bestehend aus je zwei Doppeldrähten (5—10 cm Distanz, 0,15 cm Durchmesser), die, durch Hartgummi isoliert, an Holzlatten horizontal ausgespannt wurden. Am Sender wurde direkte Marconischaltung verwandt; die Funkenstrecke durch ein mittelgroßes Induktorium (6 Volt Primärspannung) gespeist. Der Detektor, ein Bleiglanz-Tellur-Detektor, war direkt in die Empfangsantenne eingeschaltet. Zum Nachweise der Wellen diente ein Telephon und ein Zeigergalvanometer von Siemens & Halke (1 Skalenteil $= 3 \cdot 10^{-7}$ Amp.).

Zunächst wurden die beiden Antennen nahe dem Endpunkt der beiden Sohlen aufgestellt. Ihre Gesamtlänge betrug 10 bezw. 20 m. Im Telephon war nur ein sehr schwaches Geräusch zu hören, das auch durch Variieren an der Funkenstrecke und Detektor nicht verstärkt werden konnte. Galvanometerausschlag Null! Bei weiterem Abrücken der Antennen nach links zu wurden die Telephongeräusche immer schwächer und hörten sehr bald auf, an einer Stelle, wo Sende- und Empfangsdraht sicher noch nahezu parallel liefen.

Wie erklärt sich nun dieses völlige Versagen des Versuchs? Durch Absorption der Wellen in der 3 bis 5 m dicken Gesteinsschicht wohl kaum, es müßten denn — entgegen den erhaltenen Mitteilungen — im Gestein erhebliche Metallmengen enthalten sein. In Wirklichkeit dürfte die große Feuchtigkeit, die im ganzen Rammelsberge herrscht, die Schuld sein. Die Gesteinswände an unserem Versuchsort, der uns als relativ trocken angewiesen wurde, waren von angesäuertem Wasser überrieselt, das sich am Boden zu kleinen Bächen sammelte. In der einen Sohle, wo der Empfänger aufgestellt war, tropfte es fortwährend von der Decke herunter. Wenn die Drähte des Senders an einer Stelle die Wand berührten, verschwand im Augenblick der Funke. Es ist klar, daß unter solchen Verhältnissen an einen Vergleich des Erzreichtums an verschiedenen Stellen eines Bergwerks, was von praktischer Bedeutung sein könnte, nicht zu denken ist. Eine von Wasser überrieselte Gesteinswand reflektiert die elektrischen Wellen zum mindesten so gut, wie eine im Gestein enthaltene Erzader.

Eine telegraphische Verbindung zwischen verschiedenen Punkten eines Bergwerks durch das Gestein hindurch, die für den Sicherheitsdienst von großer Bedeutung ist, ist bei Feuchtigkeit vollkommen ausgeschlossen. Aussichtsvoller erscheint uns in solchen Fällen eine andere Form des drahtlosen Verkehrs; nämlich mit Hilfe von Röhrenwellen. In der Tat müssen ja die von Wasser durchnäßten Sohlen und Schächte wie Metallröhren wirken, und die Aufgabe wäre, in diesen Röhren eine ihrer Eigenwellenlänge entsprechende Schwingung zu erregen. Nach J. J. Thomson wäre $\lambda = \pi a$ zu wählen, falls a der Radius der zylindrischen Höhlung ist[1]).

Wir haben von allen weiteren Versuchen im Rammelsberg Abstand genommen und sind nach dem Kalisalzwerk „Hercynia“ bei Vienen-

[1]) J. J. Thomson, Recent Researches in Electricity and Magnetism, S. 347 (1893).

burg gefahren, wo es uns am 4. und 5. Juli gelang, in einwandfreier Weise die Fortpflanzung elektrischer Wellen durch Gestein (Anhydrit und Steinsalz) festzustellen. Alle Versuche wurden zwischen Sohlen ausgeführt, da die vertikal laufenden Schächte feucht und überdies von Eisenkonstruktionen stark durchsetzt sind.

Am ersten Tage arbeiteten wir in der 3. Tiefbausohle (Bremse 23—24), etwa 350 m unter Tag. Der Sender (Wellenlänge 20 m) war in der 3. Tiefbausohle aufgestellt, der Empfänger abwechselnd in der 1., 3. und 2. Teilsohle (oder Etage), welche in Abständen von 10 m und nur geringer horizontaler Versetzung übereinander liegen. Wir erhielten beim ersten Versuche (Empfänger in der 1. Teilsohle), also bei einer Distanz von 10 m, einen Galvanometerausschlag von 2 Skalenteilen. In der 2. Teilsohle konnte nur noch telephonisch empfangen werden. In der 3. Teilsohle endlich blieben die Zeichen ganz aus. Am folgenden Tage verlegten wir die Versuche in noch größere Tiefe, nämlich in die 5. und 6. Tiefbausohle (525 bezw. 600 m unter Tag). Die Wände sind hier staubtrocken, und auch die nicht unbeträchtliche Bodenfeuchtigkeit (verursacht durch regelmäßige Berieselung der Schienen), die wir in der 3. Tiefbausohle bemerkt hatten, ist verschwunden. Wir erhielten auf eine Distanz von etwa 90 m (unter Berücksichtigung der horizontalen Versetzung) einen Galvanometerausschlag von 7 Skalenteilen. Daß die Wellen wirklich durch das Gestein und nicht durch die

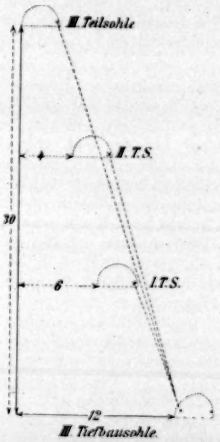


Fig. 4.

Schächte und Sohlen hindurch gegangen sind, zeigt der folgende Versuch: Wir vergrößerten den ursprünglichen Abstand vom Schacht von

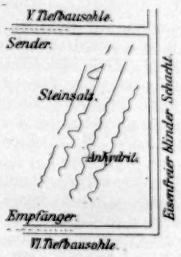


Fig. 5.

40 m auf das Doppelte, ohne eine Verringerung des Ausschlags zu erzielen.

Ein derartiger Einwand wird aber wohl kaum erhoben werden bei dem folgenden Versuche, wo Empfänger und Sender beide 1000 m westlich vom Hauptschacht II und etwa 300 m östlich vom nächsten Maschinenschacht entfernt waren. Es gelang uns, eine Distanz von 230 m zwischen der 3. und 6. Tiefbausohle mit einem Galvanometerausschlage von 1,5 Skalenteilen zu nehmen ($\lambda = 100$ m). Wie aus der Figur hervor-

Fig. 6.

geht, dürfte dieses Resultat durch den Umstand verschlechtert sein, daß ein Teil der Wellen, wenn auch nicht in gleichem Maße wie bei der Fig. 4, an der 5. Tiefbausohle reflektiert wurde. Außerdem konnte infolge eines kleinen Unfalls der Induktor nur mit 4 Volt gespeist werden. Vor allem ist

aber hervorzuheben, daß wir zwecks leichter Transportfähigkeit mit einer vom modernen Standpunkte sehr unvollkommenen Apparatur gearbeitet haben.

Eine exakte Messung der Absorption an Ort und Stelle konnten wir leider nicht ausführen, da uns die hierzu erforderliche Zeit nicht zur Verfügung stand. Daß aber diese Absorption — im Einklang mit der Theorie — äußerst gering sein muß, zeigt der folgende Kontrollversuch, den wir nach unserer Rückkehr nach Göttingen ausführten. Wir stellten 2 Antennen ($\lambda = 35$ m) in senkrechter Stellung einander gegenüber. Die Anordnung war nahezu identisch mit der in Vienenburg verwandten. Wir erhielten bei einer Distanz von 50 m über nassen Boden einen Galvanometerausschlag von maximal 15 Skalenteilen. Aus dieser Angabe geht hervor, daß wir in der Tat mit sehr ungünstigen Energieverhältnissen gearbeitet haben müssen.

Durch diese letzten Versuche erscheint die Anwendbarkeit unserer Methode für die nächstliegenden praktischen Zwecke, insbesondere für das Aufsuchen von Grundwasser, soviel wie sicher gestellt. Besonders geeignet für solche Versuche sind die Tropen wegen der großen Trockenheit der dortigen Böden. Das ideale Terrain wären aber Gegenden von nacktem Wüstencharakter, nur dürfte es manchem als eine ziemlich unwichtige Sache erscheinen, in Wüsten nach Wasser zu suchen. Hören wir, was in dieser Hinsicht ein Fachmann, F. Wohltmann in seinem „Handbuch der Tropischen Agrikultur", sagt: „Es bedarf nur fleißiger Hände, um die verborgenen Wasserströme vermittels moderner Technik und Mechanik an die Oberfläche zu locken, und die sterile Wüste wird an vielen Orten in ein neues fruchtbares Kulturland umgewandelt, das den versunkenen Vorbildern früherer Zeiten in der Libyschen Wüste um nichts nachsteht."[1]) Und weiter unten: „Die Geschichte der Landwirtschaft der Zukunft wird lehren, daß, wenn die nahrungspendende Erde der stets anwachsenden und überall zunehmenden Bevölkerung gerecht werden soll, der Mensch mit der Zeit darauf bedacht sein muß, die unendlich weiten, periodisch dürren und oft öden Flächen der Tropen und Subtropen durch Bekämpfung des Mangels der Feuchtigkeitsverhältnisse vermittels ausgedehnter Bewässerungssysteme sich dienstbar zu machen."[2]) Die Tiefe der unterirdischen Wässer beträgt beispielsweise in der Libyschen Wüste durchschnittlich nicht mehr als 30—40 m; und daß diese Wässer auch Reflexionsflächen von genügender Ausdehnung darbieten dürften, erhellt aus der folgenden Bemerkung, die wir wieder dem Wohltmannschen Werke entnehmen: „Unter und in den Kreideschichten zirkulieren manchen Ortes Gewässer von so großer Masse, daß man sogar von unterirdischen Flüssen redet. . . . Gelingt es, ein derartiges Terrain ausfindig zu machen, das die Anlage artesischer Brunnen zu Bewässerungszwecken gestattet, so ist auch die Agrikultur einer solchen Lokalität gesichert, und an Stelle des Wüstenbildes tritt eine grünende und blühende Oase[1])."

Auf diese praktischen Betrachtungen sind wir ursprünglich durch eine im Wesen theoretische Frage geführt worden. Im Dezember des vorigen Jahres hat der eine von uns bei der Kaiserl. Akad. der Wiss. zu Wien ein versiegeltes Schreiben hinterlegt, worin die oben beschriebene Reflexionsmethode zum Nachweise des Wiechertschen Erdkerns auseinandergesetzt ist. Die Distanzen, um die es sich bei dieser Frage handelt, betragen 2000 bis 3000 km, und wir glauben, daß man im Augenblick, wo eine derartige Distanz über trockenen Boden überwunden ist, jenem Problem ernstlich nähertreten kann. Vielleicht müßte man nicht einmal so lange warten, wenn man bedenkt, daß man die Reichweite der zur Verwendung kommenden Antennen unvergleichlich leichter vergrößern kann als bei den vertikalen Antennen der drahtlosen Telegraphie.

Sehr viel schwerwiegender ist aber die Frage, ob nicht bei den hohen Temperaturen, die zweifellos in größerer Tiefe herrschen, die Leitfähigkeit des Gesteins so groß geworden ist, daß die elektrischen Wellen völlig absorbiert werden. Mit Bestimmtheit läßt sich diese Frage bei dem heutigen Stande der Wissenschaft wohl kaum beantworten, denn wir kennen ja nicht den genauen Wert der in Tiefen von 100 und 1000 km herrschenden Temperaturen und wir wissen auch nicht, in welcher Weise die dort vorhandenen Drucke von 100000 und mehr Atmosphären die Leitfähigkeit verändern; überhaupt scheint die Frage nach der Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit vom Druck bei festen Isolatoren noch nicht behandelt worden zu sein.

Könnte man die erwähnten Fragen beantworten, so ließe sich ohne weiteres die Durchführbarkeit des vorgeschlagenen Experimentes abschätzen. Da das nicht der Fall ist, so wird man den umgekehrten Weg einschlagen müssen: Man macht das Experiment und sucht auf

1) Wohltmann, „Handb. d. Trop. Agr." Bd. I, S. 23, Leipzig 1892.
2) Wohltmann, l. c., S. 32.

1) Wohltmann, l. c., S. 17.

diese Weise Aufschluß über die physikalische Konstitution des Erdinneren zu gewinnen.

Von besonderem Reiz ist aber der Gedanke, daß uns hier analoge Fragestellungen wie bei den Erdbebenwellen entgegentreten. Sendet man von einem Punkt der Erdoberfläche elektrische Wellen nach einem anderen Punkte der Erdoberfläche, so wird man vielleicht bei der großen Genauigkeit, mit welcher wir kleine Zeitintervalle messen können, das Eintreffen der Oberflächenwellen („Hauptwellen") vom Eintreffen der Erdwellen („Vor-" oder „Nachläufer") trennen können. Oberflächen- und Erdwellen müssen hier natürlich gesondert erregt werden. Setzen wir für Erde $\varepsilon = 4$, so wäre bei einer Distanz von 300 km eine Meßgenauigkeit von 10^{-3} sec erforderlich. Betrachtet man endlich verschiedene Empfangsstationen, so kann man an die Konstruktion einer „Laufzeitkurve" denken. Natürlich wird man sich jetzt nicht mehr auf die Angaben der astronomischen Uhren beziehen dürfen. Man wird hier — wohl zum erstenmal in einer praktischen Angelegenheit — auf das Grundproblem der Relativitätstheorie geführt: das Problem der physikalischen Gleichzeitigkeit. Als Uhren wird man die Oberflächenwellen benutzen dürfen, da ihre Geschwindigkeit nahezu gleich der Lichtgeschwindigkeit ist. Ihr Eintreffen in zwei vom Sender gleichweit entfernten Punkten würde nach Einstein zwei gleiche Zeitmomente markieren.

Zum Schluß sprechen wir Herrn Prof. H. Th. Simon für die mannigfache Förderung, die wir durch ihn erfahren haben, unseren herzlichsten Dank aus. Herrn Geheimrat Prof. v. Koenen sind wir für freundlichen Rat in den geologischen Fragen des Problems zu größtem Danke verpflichtet. Wir danken endlich den Kgl. Berginspektionen zu Goslar und Vienenburg, welche durch ihr Entgegenkommen die Ausführung der Versuche ermöglicht haben.

Göttingen, Juli 1910.

(Eingegangen 18. Juli 1910.)

Geschwindigkeit von Elektronen, welche durch weiche Röntgenstrahlen erzeugt werden.

Von W. Seitz.

Wenn Röntgenstrahlen auf ein Metall treffen, so entstehen hier Elektronen von sehr verschiedener Geschwindigkeit, und zwar nimmt nach den Untersuchungen von Bestelmeyer[1]), Innes[2]) und Laub[3]) ihre maximale Geschwindigkeit mit der Härte der erzeugenden Röntgenstrahlen zu. Die genannten Messungen wurden bei Entladungsspannungen der Röntgenröhren, welche über 35000 Volt lag, ausgeführt.

Im folgenden sollen Untersuchungen besprochen werden, welche mit viel weicheren Röntgenstrahlen, deren Entladungsspannung unter 10000 Volt lag, angestellt wurden. Ich wählte als Meßmethode eine elektrische, welche in den wesentlichen Punkten der Laubschen analog war, d. h. es wurde elektrometrisch die Elektronenmenge gemessen, welche unter der Einwirkung von Röntgenstrahlen ein Platinblech einem Faradayschen Zylinder bei verschiedenen verzögernden bzw. beschleunigenden elektrischen Feldern zusandte.

Die Röntgenstrahlen wurden von einer kleinen Röntgenröhre erzeugt, welche ebenso gebaut war wie diejenige, welche ich schon früher[1]) verwendet habe. Als Stromquelle diente bei den Spannungen von 2500 Volt und 4500 Volt eine Hochspannungsdynamomaschine, welche mit einer Hochspannungsakkumulatorenbatterie von 1000 Volt hintereinander geschaltet wurde, bei der Spannung von 6000 Volt eine zwanzigplattige Influenzmaschine. Die Entladungsspannungen wurden durch ein Braunsches Elektrometer gemessen.

Die Röntgenstrahlen, welche von der Platinantikathode (A) ausgingen (s. Fig. 1), passierten

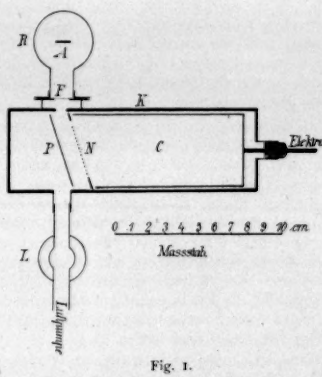


Fig. 1.

ein Aluminiumfenster F von $^1/_{100}$ mm Stärke, das mit Siegellack aufgekittet und auf der Seite, die dem Beobachtungsraum (K) zugewendet war, mit einer dünnen Schellackschicht überzogen war, damit am Aluminium entstehende

1) A. Bestelmeyer, Ann. d. Phys. (4) **22**, 429, 1907.
2) P. D. Innes, Proc. of the R. Soc. (A) **79**, 442, 1907.
3) J. Laub, Ann. d. Phys. (4) **26**, 712, 1908.

1) W. Seitz, Ann. d. Phys. (4) **27**, 301, 1908.

Elektronen sogleich absorbiert würden, und trafen schließlich unter schiefem Winkel auf die Platinplatte P. Diese war von dem starkwandigen Messingkasten K isoliert (in der Zeichnung ist die Zuleitung zu P nicht zu sehen) und konnte durch eine Hochspannungsakkumulatorenbatterie auf Spannungen bis zu 4500 Volt bzw. unter weiterer Zuhilfenahme der Hochspannungsdynamomaschine auf 6000 Volt oder noch höher geladen werden. Diese Spannungen wurden durch ein zweites Braunsches Elektrometer gemessen. Parallel zur Platte P stand, ebenfalls isoliert, ein Messingdrahtnetz N, dessen Drahtdicke 0,14 mm betrug und das 23 Drähte pro Millimeter hatte. Die Elektronen, welche unter der Einwirkung der Röntgenstrahlen von P abgeschossen wurden und durch N hindurchgingen, gelangten in den 10 cm langen und 4,3 cm weiten Faradayschen Zylinder C, welcher ebenfalls aus Messing hergestellt war. Dieser wurde durch drei Bernsteinstifte festgehalten und war durch eine Leitung, welche ebenfalls nur durch Bernstein isoliert war, mit einem Dolezalekschen Elektrometer, dessen Quadranten sehr gut isolierten, verbunden. Seine Empfindlichkeit wurde durch einen Harmsschen Kondensator[1]) in der bekannten Weise bestimmt und betrug $1{,}137 \cdot 10^{-3}$ abs. elektrost. Einheiten pro Millimeter Ausschlag. Die Elektrometernadel stand so ruhig, daß 0,2 mm Ausschlag noch mit einiger Sicherheit gemessen werden konnte. Das Kästchen K wurde durch eine Gaedesche Quecksilberluftpumpe aufs äußerste evakuiert, und der zurückbleibende Gasrest in einem mit ausgeglühter Kokosnußkohle gefüllten Glassack L, der in flüssige Luft tauchte, in bekannter Weise absorbiert.

Um sekundär am Faradayschen Zylinder entstehende Elektronen in diesen zurückzutreiben, konnte das Netz N ihm gegenüber auf ein negatives Potential geladen werden; doch war der Einfluß dieser Hilfsladung auf die Beobachtungsresultate gering. Bei dem im folgenden angegebenen Messungen betrug die Spannungsdifferenz zwischen Netz und Zylinder stets — 80 Volt. Der Kasten K und die Metallhüllen, welche die Zuleitungen zum Elektrometer und dieses selbst umgeben, waren selbstverständlich zur Erde abgeleitet.

Bei den Messungen ließ ich die Röntgenstrahlen stets eine Minute lang auf die Platte P, welche auf ein bestimmtes Potential geladen war, fallen und beobachtete den Ausschlag des Quadranten-Elektrometers. Gleichzeitig wurde mit Hilfe der Gaede-Pumpe die Entladungsspannung der Röntgenröhre aufs sorgfältigste konstant gehalten.

Die Resultate der Messungen, bei denen die Entladungsspannung der Röntgenröhre 2500, 4500 und 6000 Volt betrug, wird in Fig. 2 u. 3 dargestellt. Ordinaten sind die Elektrometer-Ausschläge bezogen auf den Ausschlag, welchen man erhielt bei der Potentialdifferenz 0 zwischen Platte P und Netz N. Abszissen sind die Potentialdifferenzen zwischen N und P und zwar gemessen in Bruchteilen der Entladungsspannung der Röntgenröhre. So entsprechen z. B. [— 625 Volt] der Kurve 1, (— 1125 Volt) der Kurve 2 und — 1500 Volt der Kurve 3, da die Entladungsspannung bei Versuch 1 2500, bei Versuch 2 4500 und bei Versuch 3 6000 Volt betrug. Bei dieser Wahl der Abszissen lassen sich die 3 Kurven am besten miteinander vergleichen. Sie fallen bei mittleren und kleinen Abszissenwerten nahezu zusammen, weshalb auch in Fig. 2, die sich nur auf solche bezieht, eine einzige Linie ausgezogen ist. Fig. 3 gibt das äußerste Ende der asymptotisch bei verzögernden Kräften verlaufenden Kurven, und zwar ist hier der Maßstab der Ordinate 200mal so groß gewählt wie in Fig. 2, jener der Abszisse halb so groß.

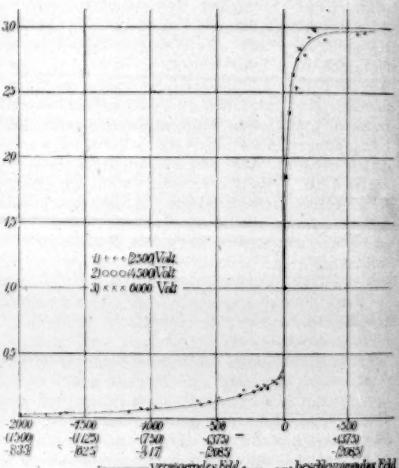


Fig. 2.

Da die Kurven sich der Abszissenachse asymptotisch nähern, so ist schwer zu entscheiden, wo der Elektrometerausschlag verschwindet, doch dürfte, wenigstens bei Kurve 2

1) F. Harms, diese Zeitschr. 5, 47, 1904.

und 3, dies erst der Fall sein, wenn die verzögernde Spannungsdifferenz nahezu gleich der Entladungsspannung der Röntgenröhre ist. Ein wenn auch sehr kleiner Teil der emittierten Elektronen hat demnach dieselbe oder wenigstens beinahe dieselbe Geschwindigkeit wie die Kathodenstrahlen, von denen die Röntgenstrahlen herstammen. Der sehr kleine konstante Ausschlag, den das Elektrometer bei den größten verzögernden Kräften noch zeigt, fällt eben ins Gebiet der Beobachtungsfehler (es handelt sich um etwa 0,1—0,2 Skalenteile), kann aber vielleicht auch von irgendwelchen sekundären Wir-

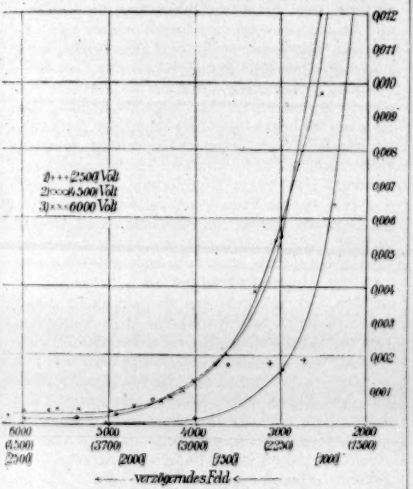


Fig. 3.

kungen herrühren. Kurve 1 scheint früher als die anderen Kurven in die Abszissenachse einzumünden, etwa bei $^4/_5$ der Röhrenspannung, d. i. hier bei 2000 Volt. Nur ist zu bedenken, daß bei diesem Versuch die Gesamtstrahlungsintensität viel geringer und demnach die Messungen am äußersten Kurvenende weniger genau waren, als bei den beiden andern. Doch unterscheidet sich der Verlauf der Kurve 1 sicherlich von dem der Kurven 2 und 3, was keinesfalls durch Beobachtungsfehler zu erklären ist.

Der Ausschlag nimmt in der Umgebung von 0 Volt sehr erheblich zu und erreicht bei etwa 500 Volt beschleunigender Potentialdifferenz einen Sättigungswert, der etwa 3mal so groß ist, als der Ausschlag bei 0 Volt. Der Verlauf der Kurven erinnert qualitativ an die Lenardschen[1]) Kurven, die sich auf den photoelektrischen Effekt beziehen.

Um zu entscheiden, ob diese Zunahme bei beschleunigenden Potentialen auf eine im Metall wirkende Oberflächenkraft, die überwunden werden muß, zurückzuführen ist, habe ich Messungen mit einer etwas abgeänderten Versuchsanordnung wiederholt, welche in Fig. 4 abgebildet ist.

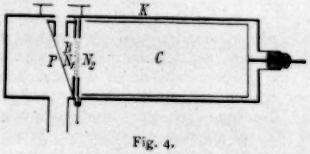


Fig. 4.

In den Messingkasten K war die Kammer B, deren eine schräge Wand das Platinblech P bildete, durch Elfenbein isoliert eingesetzt. Ein seitlich scharf abgeblendetes Röntgenstrahlenbündel traf schiefwinklig auf P. Die hier erzeugten Elektronen mußten zuerst das mit der Kammer leitend verbundene Netz N_1, das bei einer Drahtstärke von 0,14 mm 23 Drähte auf den Zentimeter hatte, passieren, dann das Netz N_2, das von N_1 und K isoliert war und an den Rahmen von N_1 durch Elfenbeinschrauben befestigt war, und gelangte schließlich in einen Faradayschen Zylinder C. Das Netz N_2 hatte eine Drahtstärke von 0,06 mm, und es trafen 50 Drähte auf den Zentimeter. Indem B geladen wurde, entstand das beschleunigende oder verzögernde Feld in dem 2 mm breiten Zwischenraum zwischen N_1 und N_2; an der emittierenden Oberfläche selbst war also das Feld gleich 0. N_2 war wieder oben auf — 80 Volt geladen, um sekundäre Elektronen am Verlassen des Faradayschen Zylinders zu verhindern.

Die Resultate, die sich bei dieser Anordnung ergaben, waren genau dieselben, wie die oben beschriebenen, so daß sie also nicht durch Oberflächenwirkung des emittierenden Metalls erklärt werden können.

Um auch noch zu prüfen, ob die unvermeidlichen Gasreste im Beobachtungskasten einen Einfluß hätten, wurde die Güte des Vakuums vielfach variiert; so wurde mit und ohne flüssige Luft gearbeitet, ohne einen merklichen Unterschied im Verlauf der Kurve konstatieren zu können. Erst bei erheblicher Verschlechterung

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. (4) **8**. 180, 1902; R. Ladenburg, Jahrb. d. Radioakt. und Elektrotechnik **6**. 443. 1909.

des Vakuums zeigte sich eine, dann aber deutlich zunehmende Veränderung der Resultate. Auch der Verlauf der Kurve bei stark verzögernden Feldern (Fig. 3) weist darauf hin, daß Gas-Ionen die Resultate kaum verschleiern, da sich hier der Elektrometerausschlag in diesem Fall umkehren müßte.

Die einfachste Erklärung des Kurvenverlaufs gibt aber die Schirmwirkung des Netzes. Wie ich auf graphischem Weg ermittelte, gehen durch das Netz bei senkrechter Inzidenz etwa doppelt so viel Strahlen hindurch, als bei einem Inzidenzwinkel von 45°, und bei 70° wird nahezu alles durch die Drähte abgeschirmt. Durch beschleunigende Felder wird der Inzidenzwinkel der Elektronen verkleinert, und es wird demnach eine größere Zahl durch die Maschen des Netzes hindurchgelangen; durch verzögernde Felder dagegen wird der Inzidenzwinkel und damit die Absorption vergrößert. Wenn wir annehmen, daß die maximale Menge der von P nach allen Richtungen abgeschleuderten Elektronen eine Anfangsgeschwindigkeit besitzt, welche zwischen 0 und 100 Volt liegt, so wird der Verlauf der Kurve verständlich, wie sich in einfacher Weise abschätzen läßt. Quantitative Berechnungen sind bei einem geometrisch so komplizierten Gebilde, wie einem Drahtnetz, kaum möglich und auch zwecklos, solange man nicht weiß, wie sich die Elektronendichte auf die verschiedenen Emissionswinkel verteilt.

Aus den Versuchen darf man schließen, daß weitaus der größte Teil der Elektronen nur einen kleinen Bruchteil der Maximalgeschwindigkeit besitzt. Vermutlich werden die langsamsten Elektronen erst sekundär in der Metalloberfläche in relativ großer Zahl frei gemacht. Je größer die Geschwindigkeit, desto kleiner ist die Menge der Elektronen. Die maximale Geschwindigkeit, welche aber nur ein verschwindend kleiner Teil besitzt, ist vermutlich gleich den der Kathodenstrahlen, welche die Röntgenstrahlen hervorgebracht haben. Stellen wir uns auf den Standpunkt der Quantenhypothese, so müßte das Quant, das ein solches schnellstes Elektron auslöst, die ganze Energie des erzeugenden Kathodenstrahlenteilchens enthalten.

Aachen, Juli 1910.

(Eingegangen 23. Juli 1910.)

Ungleichförmige Elektrizitätsbewegungen ohne Magnet- und Strahlungsfeld.

Von P. Ehrenfest.

Versucht man gewisse Fragen aus der Dynamik des Elektrons möglichst ohne Rechenaufwand, rein begrifflich durchzudenken, so liegt es nahe, statt der dreidimensionalen Probleme die entsprechenden eindimensionalen Fälle vorzunehmen. Dabei stößt man aber auf einen eigentümlichen Umstand: Falls sich eine unendliche ebene Elektronenplatte immerzu nur senkrecht zu ihren beiden Begrenzungsebenen bewegt, so wird überall die magnetische Feldstärke $\mathfrak{H}$ gleich Null sein. Es wird also auch bei einer beispielsweise oszillatorischen Bewegung das Strahlungsfeld (und die elektromagnetische Bewegungsgröße!) fehlen.

Der Umstand, daß hier die elektrischen Ladungen bis ins Unendliche reichen, kann das Resultat bedenklich erscheinen lassen. Von diesem Bedenken ist das folgende Beispiel frei: Es seien (durchaus positive) räumliche Ladungen derart über eine Kugelschale verteilt, daß die Ladungsdichte nur Funktion des Abstandes vom Zentrum ist. Diese Kugelschale möge irgendwie rein radiale Pulsationen ausführen und zwar so, daß in jedem Augenblick die Ladungsdichten und Radialgeschwindigkeiten Kugelsymmetrie besitzen. Man erkennt ohne weiteres, daß das Magnetfeld fehlen muß: wäre es vorhanden, so müßten die magnetischen Kraftlinien wegen der Symmetrie der Anordnung rein radial verlaufen, also irgendwo Quellen aufweisen, was wegen $\operatorname{div}\mathfrak{H} = 0$ ausgeschlossen ist.

Die — bis auf unwesentliche Einschränkungen — allgemeinste Klasse von magnetfeldfreien Elektrizitätsbewegungen wird durch folgende Konstruktion geliefert: Man denke im Raum irgendwelche endlichen Gebiete (A) ausgewählt, der Restraum heiße (B). Hierauf nehme man eine Funktion $\Phi(x, y, z, t)$, deren Wahl durch keine anderen als die folgenden — sehr leicht erfüllbaren — Forderungen eingeschränkt ist:

a) Im Gebiet (B) sei Φ zeitlich konstant und erfülle die Potentialgleichung $\Delta\Phi = 0$.

b) Im Gebiet (A) sei Φ zeitlich variabel, $\Delta\Phi$ habe daselbst beliebige von Null verschiedene Werte.

c) Beim Übergang von (A) nach (B) schließe sich Φ und grad Φ stetig an die in (B) herrschenden Werte an[1]). Schließlich leite man die

1) Wird z. B. als Gebiet (A) ein Ellipsoid genommen und als Funktion Φ im Gebiet (B) das Newtonsche Potential des Ellipsoides für den Außenraum, so läßt sich die Forderung (c) noch in unendlich vielen Weisen erfüllen, indem man Φ für den Innenraum etwa graphisch vorgibt und zwar in jedem Moment verschieden.

elektrische Feldstärke $\mathfrak{E}$, die Ladungsdichte ϱ und die Geschwindigkeit der konvektiven Elektrizitätsbewegung $\mathfrak{v}$ in folgender Weise aus Φ ab:

$$\mathfrak{E} = -\operatorname{grad}\Phi \qquad 4\pi\varrho = -\Delta\Phi$$

$$\mathfrak{v} = \frac{\frac{\partial}{\partial t}(\operatorname{grad}\Phi)}{\Delta\Phi} \quad (\text{in } A) \qquad \mathfrak{v} = 0 \quad (\text{in } B).$$

Die so gebildeten Ausdrücke erfüllen — wie man sich durch Einsetzen überzeugt — zusammen mit $\mathfrak{H} = 0$, $\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial t} = 0$ alle Maxwellschen Gleichungen. Die ponderomotorische Kraft, die in den einzelnen Volumelementen angreifen muß, ist $\varrho\mathfrak{E}$.

Alle diese Elektrizitätsbewegungen sind wesentlich dadurch gekennzeichnet, daß in jedem Punkt des Raumes Konvektions- und Verschiebungsstrom einander kompensieren. Eine Symmetrie der Anordnung ist — wie die obige Konstruktion zeigt — hierfür nicht erforderlich.

Petersburg, Juli 1910.

(Eingegangen 16. Juli 1910.)

Über das zähe Fließen in Metallen und verwandte Erscheinungen. (On the Viscous Flow in Metals, and Allied Phenomena.)

Von E. N. da C. Andrade[1]).

Es ist beobachtet worden[2]), daß bei einem stark über die Elastizitätsgrenze hinaus belasteten Bleidraht die Dehnung nach einiger Zeit der Zeit proportional wird, oder das Fließen dem Charakter nach zäh wird. Die Größe dieses zähen Fließens ändert sich mit der Belastung, und die vorliegende Untersuchung wurde zu dem Zwecke unternommen, das Gesetz dieser Änderung und die Erscheinung im allgemeinen zu erforschen.

Versuchsmethoden. Das hyperbolische Gewicht.

Die Versuche wurden sämtlich an Drähten aus dem Metall angestellt, und die vorläufigen Beobachtungen sämtlich an Blei vorgenommen. Die Drähte wurden in der Weise aufgehängt, daß sie an starke Messinghaken angelötet wurden. Bei den ersten rohen Versuchen wurde die Dehnung selbsttätig auf eine durch ein Uhrwerk betriebene Trommel aufgezeichnet; diese Versuche lehrten, daß der Betrag der Dehnung bei einer gegebenen Belastung eine Zeitlang konstant wurde, schließlich aber zunahm, und zwar fortgesetzt. Das rührt von zwei Ursachen her: Erstens nimmt in dem Maße, in dem sich der Draht dehnt, die jeweils untersuchte Drahtlänge zu; zweitens nimmt in dem Maße, in dem sich der Draht dehnt, sein Querschnitt ab und demgemäß die Belastung auf die Querschnittseinheit oder der Zug zu. Diese Ursache ist bei weitem die störendere, denn, wie weiter unten dargetan werden soll, nimmt der Betrag mit dem Zug viel rascher zu, als es nach einem linearen Gesetz der Fall sein würde. Um dieser Schwierigkeit zu begegnen, ersann ich ein automatisches Verfahren, um den Zug konstant zu halten.

Ich erhielt einen konstanten Zug dadurch, daß ich das Gewicht, das den Zug ausübte, während sich der Draht dehnte, in eine Flüssigkeit einsinken ließ (siehe Fig. 1), und zwar wurde

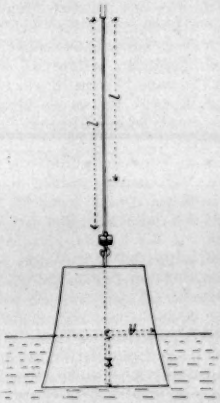


Fig. 1.

die Form des Gewichtes so gewählt, daß der Auftrieb in jedem Augenblick so groß war, daß die tatsächliche Belastung der jeweiligen Drahtlänge umgekehrt proportional, sonach der Querschnittsfläche direkt proportional war. Es läßt sich leicht zeigen, daß der hierzu erforderliche Querschnitt ein Rotationshyperboloid,

$$y = \sqrt{\frac{M l_0}{\varrho\pi}} \cdot \frac{1}{l_0 + x},$$

ist, wo M die Masse des Belastungsgewichtes, l_0 die ursprüngliche Drahtlänge und ϱ_0 die Dichte der Flüssigkeit bezeichnet. Da als Flüssigkeit immer Wasser benutzt wurde, so

1) Mitteilung an die Royal Society, London; eingereicht 9. März 1910, vorgetragen 14. April 1910.

2) z. B. Trouton u. Rankine, On the Stretching and Torsion of a Lead Wire beyond the Elastic Limit. Phil. Mag., Oktober 1904.

ist ϱ bestimmt. Hat man ein bestimmtes M und l_0 gewählt, so ist die genaue Größe des Gewichts gegeben. Aus der Gleichung geht hervor, daß ein einmal konstruiertes Gewicht nur für eine bestimmte Anfangsbelastung genau richtig wirkt, aber man kann mit angemessener Genauigkeit dasselbe Gewicht innerhalb eines begrenzten Belastungsbereiches anwenden.

Ein weiterer Vorteil, der aus der Konstruktion des hyperbolischen Gewichtes erwächst, zeigte sich sehr bald, nämlich der Vorteil, daß man leicht viel größere Zugkräfte anwenden konnte, als bei konstanter Belastung anzuwenden möglich war. Die Möglichkeit, mit weit größeren bekannten Zugkräften zu arbeiten, als es sonst ausführbar ist, eröffnet ein neues Versuchsfeld.

Beschreibung der Versuche.

Ich stellte an dreierlei Drähten Versuche an, und zwar:

1. an Drähten aus annähernd reinem Blei;
2. an solchen aus Schmelzsicherungsmetall, einer Legierung aus Blei und Zinn;
3. an Drähten aus annähernd reinem Kupfer.

Schmelzmetalldraht wählte ich, weil diese Legierung das zähe Fließen in sehr erheblichem Maße zeigt, Kupfer, weil es ein Metall ist, das nach der gewöhnlichen Annahme kein zähes Fließen zeigt.

Die ersten Versuche wurden an Blei angestellt. Die Vorversuche wurden mit gewöhnlichem käuflichen Draht gemacht; die letzte Probe, die ich hier als „Blei D“ bezeichnen werde, war von der London Electric Wire Company als reines Blei geliefert worden. Die meisten der hier angeführten Zahlenergebnisse habe ich an dieser Probe erhalten, die sich bei der Analyse als zu 99,8 v. H. aus reinem Blei bestehend ergab. Herr J. G. Rankin hatte die Liebenswürdigkeit, diese Analyse für mich auszuführen; er hat auch den Schmelzsicherungsdraht analysiert und gefunden, daß er 21,5 v. H. Blei und 78,5 v. H. Zinn enthielt.

Zur Beobachtung der Dehnung benutzte ich ein Kathetometer, mit dem sich 0,01 mm ablesen läßt. Das Wasser, in welches das hyperbolische Gewicht einsank, befand sich in einem Gefäß, dessen Durchmesser viel größer war als der des Gewichtes; das Gefäß war bis zur Höhe eines seitlich angebrachten Loches gefüllt, durch welches das verdrängte Wasser entwich und somit ein konstantes Niveau gewährleistete. Das Gewicht wurde durch Beobachtung seines Spiegelbildes im Wasser so eingestellt, daß es die Oberfläche gerade berührte, während das Gewicht zunächst trocken war. Dadurch sollten Unsicherheiten vermieden werden, die durch das Auftreten der Oberflächenspannung hervorgerufen werden könnten. Ich benutzte drei verschiedene hyperbolische Gewichte für den Belastungsbereich bei Bleidraht, ein viertes für den Schmelzmetalldraht, und ein fünftes für die Versuche bei hoher Temperatur, die ich am Blei bei 160° C vornahm.

Bei diesen Versuchen hielt ich die Temperatur durch ein Ölbad aufrecht, das mittels eines Riechertschen Regulators auf konstanter Temperatur gehalten wurde. Der Draht wurde nach oben gezogen, während der untere Haken an einem horizontalen Stabe angehakt wurde, der quer über den Boden des Bades lief. Ich benutzte kurze Drahtstücke von ungefähr 10 cm Länge, damit die Temperatur durchweg konstant sein konnte. Die Last griff mittels eines dünnen Stahldrahtes an, der über zwei Rollen lief, und an dem ein hyperbolisches Gewicht befestigt wurde. Die Reibung des Stahldrahtes an den Rollen betrug weniger als 10 Gramm Gewicht.

Versuchsergebnisse.

Die allgemeine Natur der Streckung an einem über die Elastizitätsgrenze hinaus belasteten Bleidraht ist von früheren Forschern beobachtet worden[1]). Auf eine unmittelbare Dehnung folgt eine fortgesetzte Streckung, die an Schnelligkeit bis zu einem Endwerte abnimmt; dieser ist konstant, wenn die Dehnung klein genug ist, damit die infolge der Verdünnung auftretende Zunahme des Zuges vernachlässigt werden kann. Das erste Ergebnis, das sich aus der Verwendung des hyperbolischen Gewichtes ergab, war das, daß auch bei großen Dehnungen die Geschwindigkeit der Streckung auf einen konstanten Wert sinkt, wenn man den Zug konstant hält. In Fig. 2 ist die Dehnung für die zwei Fälle konstanter Belastung und konstanten Zuges für

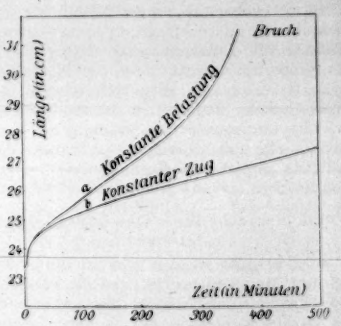


Fig. 2.

1) Trouton u. Rankine, s. a. O.

dieselbe Anfangslänge und dieselbe Anfangsbelastung dargestellt. Es ist zu beachten, daß wir, selbst bei konstant gehaltenem Zug, eine weitere Zunahme der Fließgeschwindigkeit erwarten sollten, weil die in jedem Augenblick fließende Länge mit der Zeit zunimmt. Dieser Effekt würde indessen in dem dargestellten Falle nicht sehr merklich sein, weil die Fließgeschwindigkeit im konstanten Stadium nicht sehr groß ist. Bei Schmelzsicherungsdraht dagegen, wo das zähe Fließen stark ist, ist dieser Effekt ausgeprägt. Es zeigte sich, daß man, wenn man die Geschwindigkeit zu verschiedenen Zeiten des zähen Fließens aufnimmt und durch die zugehörige mittlere Länge dividiert, eine Geschwindigkeit per Längeneinheit erhielt, die in verschiedenen Stadien des Fließens konstant war. Es wurde somit festgestellt, daß unter konstantem Zug die Geschwindigkeit per Längeneinheit, sobald erst der anfängliche Effekt aufgehört hat, ganz bis zum Bruch konstant ist[1]).

Es wurde eine Reihe von Ergebnissen für Blei unter konstantem Zug bei verschieden starkem Zug gewonnen. Die Versuche bei hohen Temperaturen ergaben ähnliche Dehnungskurven, aber der Anfangseffekt war viel weniger ausgeprägt. In den Dehnungskurven für Schmelzsicherungsdraht war der Anfangseffekt noch kleiner; die Zunahme der Geschwindigkeit des zähen Fließens infolge der Längenzunahme ist in Fig. 3 leicht ersichtlich.

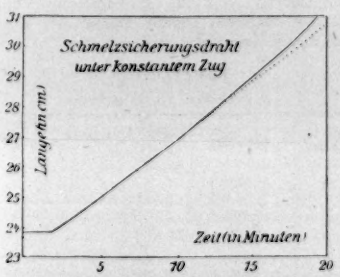


Fig. 3.

Ich gelangte dahin, die Dehnung in drei Teile zu zerlegen, nämlich:

1. die unmittelbare Dehnung bei der Belastung;
2. ein anfängliches Fließen, das allmählich verschwindet;
3. ein konstantes Fließen, das während der ganzen Dehnung stattfindet.

1) Der Bruch ist in solchem Fall nur eine Folge fortgesetzter örtlicher Verdünnung an irgendeiner anfänglichen Unregelmäßigkeitsstelle; bei Schmelzsicherungsdraht erhielt ich häufig eine Dehnung um mehr als 50 v. H. der ursprünglichen Länge.

Ich werde den zweiten Teil das β-Fließen nennen, da die Konstante β in einer später zu behandelnden Gleichung ein Maß dafür liefert. Das konstante Fließen per Längeneinheit ist bereits als zähes Fließen erwähnt worden. Eine Diskussion einer Vorstellung vom Mechanismus dieser Arten des Fließens werde ich im theoretischen Abschnitt folgen lassen.

Einige Versuche wurden an Kupfer mit der vorerwähnten automatischen Registrierung ausgeführt. P. Phillips[1]) sagt, daß „die Kupferdrähte keinen Versuch zu einer Annäherung an eine lineare Funktion machten". Ich fand indessen, daß geglühte Kupferdrähte, wenn sie nahezu mit der Bruchspannung belastet wurden, ein lineares Fließen zeigten, das noch nach sieben Tagen fortdauerte. Eine Eigentümlichkeit des Kupferdrahtes bestand darin, daß er plötzliche Schiebungen aufweist, die in unregelmäßigen Zwischenräumen auftreten, und die man vielleicht als „Kupferbeben" bezeichnen kann, weil sie den geologischen Schiebungen analog sind, die, wie man annimmt, bei Erdbeben entstehen. Sie rührten nicht vom Registrierapparat her. Aus Fig. 4, die eine der Aufzeich-

Fig. 4.

nungen auf der Trommel darstellt, sind sowohl diese Schiebungen, als auch das Vorhandensein eines schließlichen zähen Fließens ersichtlich. Beim Kupfer ist dieses zähe Fließen sehr gering, die unmittelbare Dehnung sehr groß im Vergleich zu einem Metall wie Blei.

Ehe ich die Änderungen mit dem Zug untersuchte, schien es mir ratsam, eine Gleichung für die Kurve zu erhalten, welche die Länge als Funktion der Zeit bei konstantem Zug darstellt, um zu sehen, wie der Effekt in anfängliches Fließen und zähes Fließen zu zerlegen ist. Für große Werte der Zeit wird die Länge l durch die Gleichung

$$l = Ce^{kt}$$

gegeben, wo C angenähert konstant ist, da experimentell

$$\frac{1}{l}\frac{dl}{dt} = \text{const}$$

ist.

1) P. Phillips, The Slow Stretch in Indiarubber, Glass, and Metal Wires, when subject to a Constand Pull. Phil. Mag., April 1905.

Da Phillips für den Fall, daß kein zähes Fließen vorhanden ist, also für den Fall

$$k = 0,$$

die Gleichung

$$l = a + b \log t$$

angibt, so versuchte ich die Gleichung

$$l = A\,(a + b \log t)\, e^{kt}.$$

Damit hatte ich nicht viel Erfolg. Nach verschiedenen Versuchen fand ich, daß

$$l - l_0 = A\, t^{l_0}$$

den Anfangsteil der Kurve gut darstellt. Ich versuchte deshalb eine Gleichung von der Form

$$l = l_0 (1 + \beta t^{l_0})\, e^{kt}.$$

Diese paßte sich unseren Bleikurven mit überraschender Genauigkeit im ganzen Bereiche an. Um zu zeigen, wie eng sie sich ihnen anpaßt, teile ich die folgenden Tabellen für zwei willkürlich gewählte Werte des Zuges mit, da die Abweichungen, die in ihnen auftreten, zu klein sind, um eine passende diagrammatische Darstellung zu gestatten.

Tabelle I.

Blei *D*.

Anfangsbelastung 3600 Gramm.
Anfangslänge 38,8 cm.
Mittlere Temperatur 14,5° C.

Zeit in Minuten	Beobachtete Länge	Nach der Formel $l = (39{,}13 + 0{,}57\sqrt[7]{t})\, e^{0{,}0000086\, t}$ berechnete Länge	Zug in Grammgewicht per Querschnittsfläche des ungereckten Drahtes
0	38,8+	39,13	3600
1	39,73	39,70	
2	39,87	39,85	
4	40,04	40,04	
5	40,12	40,12	
15	40,56	40,57	
25	40,85	40,86	3597
35	41,07	41,09	
40	41,17	41,18	
80	41,81	41,81	
130	42,38	42,39	3597
250	43,48	43,47	
300	43,86	43,85	
420	44,68	44,69	3601
500	45,19	45,19	
550	45,51	45,50	3602

Die Dehnungskurven für Schmelzsicherungsdraht bei wirklich konstantem Zug wurden durch die Formel ebensogut dargestellt.

Da die Gleichung

$$l = l_0 (1 + \beta t^{l_0})\, e^{kt}$$

sich meinen Ergebnissen so gut anpaßte, schien es mir angebracht, die Gleichung

$$l = l_0 (1 + \beta t^{l_0})$$

Tabelle II.

Blei *D*.

Anfangsbelastung 1800 Gramm.
Anfangslänge 9,9 cm.
Mittlere Temperatur 162° C.

Zeit in Minuten	Beobachtete Länge	Nach der Formel $l = (9{,}94 + 0{,}43\sqrt[7]{t})\, e^{0{,}0106\, t}$ berechnete Länge	Zug in Grammgewicht per Querschnittsfläche des ungereckten Drahtes
0	9,9+	9,94	1800
1	10,46	10,48	
2	10,70	10,71	
3	10,90	10,90	
5	11,27	11,26	1800
8	11,76	11,76	
10	12,08	12,08	
12	12,40	12,40	
14	12,73	12,73	
15	12,90	12,90	1800

für den Fall eines reinen β-Fließens, wo kein merkliches schließliches zähes Fließen vorhanden ist, zu versuchen. Ich entnahm der Phillipschen Arbeit[1]) eine Ablesungsreihe und fand, daß sich die Gleichung

$$l = l_0 (1 + \beta t^{l_0})$$

diesen Ablesungen geradesogut anpaßte wie seine logarithmische Gleichung. Um dies noch etwas eingehender zu untersuchen, führte ich einen Versuch über das β-Fließen an Kupfer aus. Die folgende Tabelle enthält die Ergebnisse dieses Versuches.

Tabelle III.

β-Fließen in Kupfer.

Zeit in Minuten	Ablesung	3,089—Ablesg. $= l - l_0$	$0{,}131\sqrt[7]{t}$
0	Belastet		
2	2,924	0,165	0,165
3	2,900	0,189	0,189
4	2,881	0,208	0,208
5	2,863	0,226	0,224
6	2,850	0,239	0,239
7	2,840	0,249	0,250
8	2,827	0,262	0,262
9	2,814	0,275	0,273
10	2,807	0,282	0,282
15	2,767	0,322	0,322
20	2,740	0,349	0,355

Phillips sagt, daß beträchtliche Abweichungen vom logarithmischen Gesetz vorhanden waren, wenn die Streckung sehr langsam geworden war; er gibt aber leider nicht an, nach welcher Richtung die Abweichungen erfolgten, und es läßt sich daher nicht ahnen, ob meine Formel eine bessere Annäherung geben würde.

1) P. Phillips, a. a. O., S. 525.

Die mitgeteilten typischen Tabellen zeigen, so glaube ich, zur Genüge, daß es gelingt, die beobachteten Tatsachen durch die Gleichung

$$l = l_0 (1 + \beta t^{1/3}) e^{kt}$$

darzustellen. l_0 ist nicht genau die ungestreckte Länge, sondern eine etwas größere Zahl, wahrscheinlich die Länge unmittelbar beim Belasten, die nicht gemessen werden konnte. Da β gegen 1 ziemlich klein ist, so wird $1 + \beta t^{1/3}$ für große Werte von t nahezu konstant, weil $t^{1/3}$ dann sehr langsam wächst. Der Bequemlichkeit wegen habe ich den Teil des Fließens, der durch den Koeffizienten β dargestellt wird, als β-Fließen bezeichnet; k ist ein Maß für das reine zähe Fließen.

Um zu sehen, wie sich β und k mit dem Zuge ändern, habe ich β und die Größe $k/(\text{Zug})$, oder die „Fließbarkeit", als Funktionen des Zuges aufgetragen. Fig. 5 zeigt β und $k/(\text{Zug})$

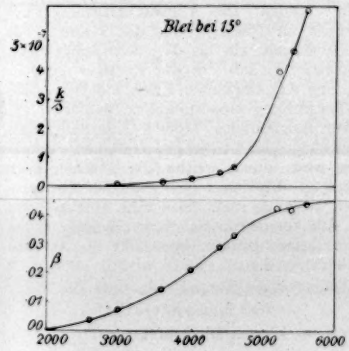


Fig. 5.

für Blei D bei 15°, Fig. 6 dieselben Größen für Blei D bei 162°. Es ist besonders zu beachten, daß β für große Werte des Zuges konstant zu werden strebt.

Eine unseren β-Kurven ähnliche Kurvenform fand Phillips[1]) für die Änderungen seines Koeffizienten b mit dem Zug bei seinen Versuchen an Kupfer, wo er es mit einem Falle zu tun hatte, bei dem kein merkliches zähes Fließen mitspielte. (Infolge der Ähnlichkeit unserer Gleichungen messen b und β nahezu denselben Effekt.) Es ist bemerkenswert, daß β bei den Versuchen bei 162° demselben Grenzwerte zustrebt wie bei denen bei 15°, obschon im ersteren Falle die entsprechenden Werte von k sehr viel größer sind.

1) P. Phillips, a. a. O., S. 526, Kurve III *a*, *b*, *c*, *d*.

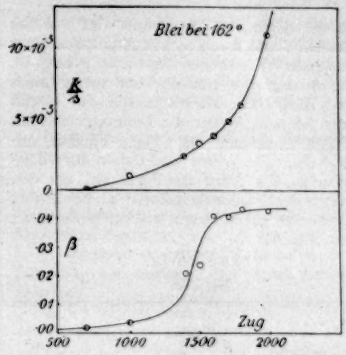


Fig. 6.

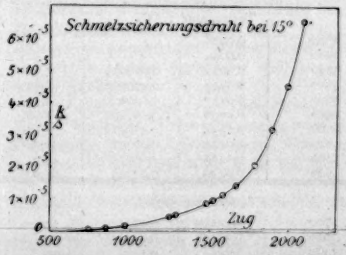


Fig. 7.

Fig. 7 zeigt die Änderung von k/s (wo s den Zug bezeichnet) für Schmelzsicherungsdraht. Die Kurve hat genau denselben Charakter wie für Blei. β ist hier nicht dargestellt, weil es bei Schmelzsicherungsdraht so klein ist, daß befriedigende Messungen nicht ausgeführt worden sind. Die Kurven für k/s als Funktion von s lassen sich annähernd durch Hyperbeln

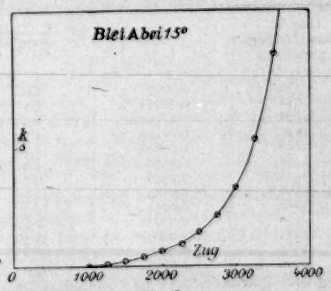


Fig. 8.

darstellen, deren eine Asymptote der s-Achse parallel läuft und deren andere Asymptote unter einem spitzen Winkel gegen diese Achse geneigt ist.

Fig. 8 zeigt k/s für eine der zuerst untersuchten Bleiproben, A. k wurde auf Grund späterer Ablesungen für die Dehnung ermittelt unter der Annahme, daß das β-Fließen aufgehört habe. Die Werte sind daher nur Näherungswerte. Ich führe die Figur an, um den Charakter der Fließbarkeitskurve zu bestätigen. Die Bleiprobe gehört einer weicheren Sorte an als das Blei D.

Tabelle IV.

Blei D.

(Zug $= s$ in Gramm)/(Anfangsquerschnitt)	β	k	$\frac{k}{s} \cdot 10^8$
	Temperatur 15° C.		
2000	0,0008		
2600	0,0044		
3000	0,0077	0,000035	1,16
3600	0,0145	0,000069	1,92
4000	0,0210	0,000110	2,75
4400	0,0290	0,000202	4,60
4600	0,0334	0,000322	7,00
5200	0,0424	0,00207	40,0
5400	0,0420	0,00253	47,0
5600	0,0440	0,00345	61,6
	Temperatur 162° C.		
700	0,002	0,0001	14
1010	0,0045	0,00095	94
1400	0,021	0,0032	230
1500	0,024	0,0048	320
1600	0,041	0,0060	375
1700	0,041	0,0083	488
1800	0,043	0,0106	588
2000	0,043	0,0216	1080

Ungefähre Querschnittsfläche des ungestreckten Drahtes $= 2{,}16$ mm².

Tabelle V.

Schmelzsicherungsdraht.

Temperatur 15° C.

(Zug in Gramm)/(Anfangsquerschnitt)	k	$\frac{k}{s} \cdot 10^6$
730	0,00072	1,0
840	0,00116	1,4
960	0,00197	2,05
1250	0,00590	4,7
1280	0,00628	4,9
1480	0,0132	8,9
1505	0,0146	9,7
1580	0,0174	11,0
1680	0,0241	14,3
1790	0,0369	20,6
1885	0,060	31,8
1985	0,090	45,0
2090	0,0136	65,0

Ungefähre Querschnittsfläche des ungestreckten Drahtes $= 0{,}64$ mm².

Theoretische Betrachtungen.

Über das Fließen in Metallen ist anscheinend bisher nur wenig veröffentlicht worden, was zur Aufstellung einer diesen Ergebnissen entsprechenden Theorie von Nutzen sein könnte. Boltzmanns bekannte Abhandlung über Elastische Nachwirkung[1]) nutzt uns hier nichts. Es ist jedoch interessant, die Erscheinungen von dem Standpunkte aus zu betrachten, den Ewing in seinem Vortrage in der Sektion G der British Association vorgeschlagen hat, in der er die Struktur der Metalle behandelte[2]).

Wir können die Entstehung des anfänglichen Fließens ansehen als Folge des Hinzutretens eines mit der Zeit verklingenden Fließens zu einem dauernden zähen Fließen. Wir können annehmen, daß das erstere aus einer Umlagerung oder Rotation kleiner Teile von kristallinischer Natur im Material herrühre, ganz nach Art der Drehung, die wir in dem Ewingschen magnetischen Modell zur Veranschaulichung der Hysteresis im Eisen sehen; die β-Kurve hat dieselbe Gestalt wie die Magnetisierungskurve. Ich nehme an, daß sich der Rotation der Kristalle eine Art elastischer Kraft widersetze, die der Verschiebung proportional ist, daß aber, wie bei dem magnetischen Modell, eine Reihe aufeinanderfolgender Gleichgewichtslagen durchlaufen wird, durch welche die Teilchen nach Entfernung des Zuges nicht spontan zurückzukehren imstande sind. Das zähe Fließen kann man sich vorstellen, als ob es in einer zähen Muttersubstanz erfolge, in welche die Kristalle eingebettet sind.

Wenn wir die Formel

$$l = l_0 (1 + \beta t^{1/3}) e^{kt} \cdot$$

nehmen, so können wir schreiben:

$$\frac{dl}{dt} = kl + \frac{1}{3} l_0 \beta t^{-\frac{2}{3}} + \frac{1}{3} k \int_0^t \frac{1}{3} l_0 \beta t^{-\frac{2}{3}} dt,$$

weil β und kt innerhalb des Bereiches klein sind[3]). Das erste Glied stellt ein reines zähes Fließen dar, das zweite das Fließen infolge der Umlagerung oder der Rotationen, wenn wir annehmen, daß die Anzahl der in der Zeiteinheit rotierenden Kristalle proportional mit $t^{-\frac{2}{3}}$ ab-

1) L. Boltzmann, Wien. Ber., Oktober 1874.

2) J. A. Ewing, Presidential Address to Section G of the British Association. Brit. Ass. Rep., 1906, S. 657.

3) Nehmen wir beispielsweise Blei bei einem Zuge von 4600 Gramm auf den ursprünglichen Querschnitt. Der größte Wert von kt war hier 0,079,

$$\frac{dl}{dt} = 0{,}0065 + 0{,}0054 \left(1 + 0{,}079 + \frac{1}{2} (0{,}079)^2 + \cdots\right),$$

und die Vernachlässigung des Quadrates und der höheren Potenzen von kt verursacht einen Fehler von etwa 0,15 v. H. für das Fließen.

nimmt. Das dritte Glied, das klein ist, können wir als kleines Korrektionsglied für das dauernde Fließen ansehen, das dadurch entsteht, daß die Rotationen die Menge des in irgendeinem Augenblick in einer für das reine zähe Fließen günstigen Lage befindlichen Materials erhöhen; es ist proportional der Anzahl der Kristalle, die rotiert haben. (Die Formel beansprucht nichts weiter, als die Erscheinungen innerhalb irgendeines passenden Versuchsgebietes darzustellen; für sehr große Werte von t ist sie nicht richtig, denn sie würde für die Anzahl der Kristalle, die in einer unendlichen Zeit rotieren, einen unendlichen Wert liefern. $t^{1/3}$ müßte vermutlich durch eine Funktion von t ersetzt werden, welche für solche Werte für t, wie wir sie hier betrachten, sehr nahezu gleich $t^{1/3}$ ist, mit wachsendem t aber schließlich konstant wird.)

Der Umstand, daß β sowohl bei 162° als auch bei 15° demselben Grenzwerte zustrebt, ist insofern bedeutungsvoll, als er die Vermutung nahelegt, daß die Zerlegung des Fließens in β-Fließen und zähes Fließen eine physikalische Gültigkeit hat, indem das β-Fließen von einer rein geometrischen Anordnung in der Struktur des Metalls abhängig ist. Ein Prozeß, wie die angenommenen Rotationen, würde die experimentell beobachtete Konstanz von β bei großem Zug ergeben.

Ich lasse eine kurze Zusammenfassung der vorliegenden Arbeit folgen:

1. Es wird das Vorhandensein eines zähen Fließens in Blei, in einer Legierung von Blei und Zinn, und in Kupfer festgestellt.

2. Es wird die Notwendigkeit bestätigt, bei konstantem Zug zu arbeiten, und für diesen Zweck das „hyperbolische Gewicht" konstruiert.

3. Es wird der Nachweis erbracht, daß das Fließen bei konstantem Druck bis völlig zum Bruch bei den benutzten Metallen ein rein zähes ist.

4. Es wird dargetan, daß sich die empirische Formel

$$l = l_0 (1 + \beta t^{1/3}) e^{kt}$$

sämtlichen Dehnungskurven sehr eng anpaßt. Das Fließen läßt sich in β-Fließen und zähes Fließen zerlegen.

5. Es wird experimentell dargetan, daß das β-Fließen bei starkem Zug einem Grenzwerte zustrebt.

6. Es wird dargetan, daß das β-Fließen bei 162° C demselben Grenzwerte zustrebt wie bei 15° C.

7. Es wird dargetan, daß die Kurve für die Fließbarkeit als Funktion des Zuges in erster Annäherung eine Hyperbel ist, deren eine Asymptote parallel zur Achse des Zuges ist, und deren andere Asymptote steil gegen diese Achse geneigt ist.

Es gereicht mir zur besonderen Freude, Herrn Professor Trouton meinen herzlichen Dank auszudrücken. Wenn meine Arbeit irgendwelchen Wert haben sollte, habe ich dies seiner nie versagenden Freundlichkeit und seiner Anregung zu verdanken. Ferner schulde ich dem Herrn Assistant-Professor A. W. Porter vielen Dank für mancherlei Ratschläge und für die Durchsicht der Arbeit.

(Nach den Korrekturbogen aus dem Englischen übersetzt von Max Iklé.)

(Eingegangen 30. Mai 1910.)

BERICHT ÜBER DIE 17. HAUPTVERSAMMLUNG DER DEUTSCHEN BUNSENGESELLSCHAFT FÜR ANGEWANDTE PHYSIKALISCHE CHEMIE VOM 5.–8. MAI 1910 ZU GIESSEN.

Die Verhandlungen der diesjährigen Tagung der Bunsengesellschaft fanden im physikalischen Institut der Universität statt; sie wurden eingeleitet durch einen Nachruf des Herrn Geh. Rat Nernst, auf drei verstorbene Mitglieder der Gesellschaft, auf F. Kohlrausch, H. Landolt und R. Abegg. Von den geschäftlichen Beschlüssen sei erwähnt, daß die Mittel für die Erweiterung der Zeitschrift für Elektrochemie, deren Redaktion jetzt von Prof. Askenasy allein geführt wird, bewilligt wurden; ferner, daß Herr Geheimrat Nernst die Redaktion der „Abhandlungen" der Bunsengesellschaft übernommen hat. Die Potentialkommission wurde, da ihre Arbeiten im wesentlichen beendigt, aufgelöst und das Material der Maßeinheitenkommission überwiesen.

Als allgemeines Verhandlungsthema war diesmal gewählt die „neuere Entwicklung der Elektrochemie", über das sechs zusammenfassende Berichte erstattet wurden; von ihnen seien zwei, mit mehr physikalischem Inhalt, hier in extenso wiedergegeben:

W. Nernst (Berlin), Neuere Entwicklung der Theorie der galvanischen Elemente[1].

In der folgenden Übersicht möchte ich zunächst die sog. osmotische Theorie der Stromerzeugung, sodann den gegenwärtigen Stand der thermodynamischen Theorie der galvanischen Elemente und schließlich die Beziehungen beider Theorien zueinander behandeln.

1. Osmotische Theorie der Stromerzeugung.

Hier kann ich mich sehr kurz fassen, weil einerseits die Grundlagen dieser Theorie sich in den letzten Jahren meines Wissens in keiner Weise geändert haben, und weil vor allem in der unten folgenden Übersicht über galvanische Polarisation zahlreiche Anwendungen dieser Theorie besprochen werden.

Die Grundformel für die Potentialdifferenz zwischen einer Metallelektrode und der verdünnten Lösung eines Elektrolyts lautet bekanntlich:

$$\varepsilon = \frac{RT}{n} \ln \frac{C}{c} = \frac{0{,}0001983\,T}{n} \log \frac{C}{c} \text{ Volt}. \quad (1)$$

Die gleiche Formel ist auch anwendbar auf den Fall, daß die Elektrode unangreifbar ist, daß aber beim Stromdurchgang Gase sich abscheiden oder in Lösung gehen; auch in diesem Falle ist c die Konzentration der Ionen, bezüglich deren die Elektroden umkehrbar sind, und n die Zahl elektrochemischer Äquivalente ($= F = 96\,540$) Coulomb, die zur Ausscheidung eines Ionenmols erforderlich sind; C, die der betreffenden Elektrode eigentümliche Konstante, ändert sich hier mit dem Druck des Gases dergestalt, daß sie der νten Wurzel aus diesem Drucke proportional ansteigt, wenn ein Mol des Gases zur Abscheidung νF bedarf. Handelt es sich um Gase, die negative Ionen liefern, so tritt ein Zeichenwechsel ein.

Eine weitere wichtige Verallgemeinerung hat die Formel (1) erfahren, indem sie auch auf unangreifbare Elektroden angewandt wurde, die von einem Oxydations- oder Reduktionsmittel bespült werden. Die betreffenden Formeln sind in einer von Ostwald und Luther veranlaßten Arbeit durch Peters[2]) gegeben worden. Da man ein Oxydationsmittel als eine Substanz auffassen kann, die in wässeriger Lösung, sei es für sich, sei es durch Einwirkung auf das Wasser, Sauerstoff zu entwickeln vermag, während ein Reduktionsmittel in analoger Weise Wasserstoff abzuspalten vermag, so ist es thermodynamisch zweifellos gestattet, die elektromotorische Kraft von Oxydations- und Reduktionsketten auf die elektromotorische Kraft einer Wasserstoff-Sauerstoffkette zurückzuführen. Daß diese Auffassung nicht nur rechnerisch, sondern auch experimentell zulässig ist, d. h. daß ein Reduktionsmittel, welches eine Elektrode polarisiert, dieselbe mit Wasserstoff beladet, wurde von Lessing und mir[1]) durch besondere Versuche bewiesen, die übrigens auf eine Idee von F. Krüger zurückzuführen sind; es drang nämlich die elektromotorische Wirksamkeit eines Reduktionsmittels durch dünne Palladiumplatten hindurch, was offenbar nur durch Diffusion des Wasserstoffes zu erklären ist, mit welchem die andere Seite des Palladiumbleches vom Reduktionsmittel beladen wurde.

Schließlich sei im Anschluß hieran noch erwähnt, daß der Wert der elektromotorischen Kraft der gewöhnlichen Knallgaskette, der sich direkt nur ungenau ermitteln läßt, indirekt aus geeigneten chemischen Gleichgewichten von verschiedenen Beobachtern mit guter Übereinstimmung thermodynamisch abgeleitet wurde:

Nernst und v. Wartenberg[2])	1,232 Volt,
Lewis[3])	1,224 „
Brönstedt[4])	1,234 „

Die Werte gelten für 17°.

2. Thermodynamische Theorie der Stromerzeugung.

Bekanntlich hatten Helmholtz und später William Thomson vermutet, daß die chemische Energie U gleich der von einem galvanischen Elemente zu leistenden elektrischen Arbeit zu setzen wäre; drücken wir in U in Grammkalorien pro Grammäquivalent aus, so würde hiernach

$$E = \frac{U}{23046} \text{ Volt}$$

sein müssen. Man weiß aber schon seit langem, daß diese Gleichung zwar in vielen Fällen annähernd, bisweilen aber auch gar nicht stimmt. Anstatt obiger Gleichung liefert vielmehr der zweite Wärmesatz die Beziehung

$$E - \frac{U}{23046} = T \frac{dE}{dT}; \quad (2)$$

doch tritt bei der Integration dieser Gleichung in jedem speziellen Falle eine neue unbekannte Integrationskonstante auf, so daß eine Berechnung elektromotorischer Kräfte aus thermischen Daten untunlich ist.

Das in Rede stehende Problem wird jedoch gelöst durch die Erweiterung unserer bisherigen thermodynamischen Prinzipien, welche in dem

1) Aus Zeitschr. f. Elektrochem. **16**, 517, 1910.
2) Zeitschr. f. phys. Chem. **26**, 1903, 1898.

1) Gött. Nachr. vom 22. Februar 1902.
2) Gött. Nachr. 1905, Heft 1; Zeitschr. f. phys. Chem. **58**, 544, 1906.
3) Ib. **55**, 449, 1906.
4) Ib. **65**, 744, 1909.

vom Verfasser aufgestellten neuen Wärmetheorem enthalten ist[1]).

Hiernach gilt nämlich, spezialisiert für den Fall elektromotorischer Kräfte,

$$\lim \frac{dE}{dT} = 0, \quad \lim \frac{dU}{dT} = 0 \text{ (für } T = 0); \quad (3)$$

und es läßt sich leicht zeigen, daß durch Kombination der Gleichungen (2) und (3) sich stets die elektromotorische Kraft berechnen läßt, falls die Wärmetönung als Temperaturfunktion bekannt ist. Gilt z. B.

$$U = U_0 + \beta T^2 + \gamma T^3 + \cdots, \quad (4)$$

so folgt für die elektromotorische Kraft

$$23046\, E = U_0 - \beta T^2 - \frac{\gamma}{2} T^3 - \cdots. \quad (5)$$

Diese Gleichungen sind aber auf den Fall beschränkt, daß wir es mit galvanischen Kombinationen zu tun haben, die aus lauter reinen festen oder flüssigen Substanzen aufgebaut sind. Es läßt sich aber leicht zeigen, daß man lediglich mit Hilfe des zweiten Wärmesatzes jede beliebige galvanische Kombination zurückführen kann auf eine solche, die den obigen Bedingungen genügt, wenn man die Dampfdruckkurven bzw. Löslichkeitskurven der Substanzen kennt, die nicht in reiner kondensierter Form, sondern im Zustande von Gasen oder in Lösung sich befinden.

Die Bedeutung der Koeffizienten β, γ, ... finden wir, wenn wir nach T differentiieren; wir erhalten dann

$$\frac{dU}{dT} = C' - C'' = \Sigma \nu c = 2\beta T + 3\gamma T^2 + \cdots, \quad (6)$$

darin bedeutet $C' - C''$ die Differenz der Wärmekapazitäten vor und nach dem Umsatz eines Grammäquivalents; die Gleichung (4) ist also erfüllt, wenn wir für die Molekularwärmen c der reagierenden Komponenten setzen dürfen:

$$c = \alpha' + 2\beta' T + 3\gamma' T^2 + \cdots,$$

worin nach (3)

$$\Sigma \nu \alpha' = 0.$$

Streng genommen braucht man bei der Benutzung der Gleichung (4) die spezifischen Wärmen bis zum absoluten Nullpunkt, und so könnte leicht der Eindruck entstehen, als ob die Anwendung des neuen Wärmetheorems sehr hypothetisch wäre. Die Sache liegt aber in Wirklichkeit so, wie ich schon wiederholt betont habe, daß bereits bei bequem erreichbaren Temperaturen die Bedingungen (3), oder mit anderen Worten die Gleichheit von E und U erfüllt sind. Die Berechnung zahlreicher Beispiele hat nämlich gelehrt, daß selbst bei absoluten Temperaturen von 100°, mit denen sich gegenwärtig bereits sehr bequem und exakt arbeiten läßt, der Unterschied von E und U nur wenige hundert Kalorien, also nur höchstens einige Hundertstel Volt, meistens aber viel weniger beträgt. Beim Siedepunkt des Wasserstoffes (20°), einem Temperaturgebiet, das, wie insbesondere die neueren Arbeiten von Dewar und Kamerlingh Onnes gezeigt haben, ebenfalls der exakten Untersuchung zugänglich ist, beträgt der fragliche Unterschied wohl fast immer weniger als 0,001 Volt.

Somit ergibt sich zur Berechnung elektromotorischer Kräfte aus Wärmetönungen allgemein folgende Regel: Man extrapoliere durch Anwendung des ersten Wärmesatzes die auf gewöhnliche Temperatur bezüglichen thermochemischen Zahlen auf möglichst niedere Temperaturen, setze hierfür

$$23046\, E = U$$

und rechne dann entweder lediglich mit Hilfe des zweiten Wärmesatzes [Gleichung (2)] oder einfacher mit Hilfe der Gleichung (5) auf diejenige Temperatur um, bei der man die elektromotorische Kraft zu kennen wünscht. Dabei muß aber natürlich die betreffende galvanische Kombination den oben erörterten Bedingungen genügen oder durch geeignete Transformationen hierauf umgerechnet werden.

Um das erwähnte Wärmetheorem exakt anwenden zu können, müssen wir den Verlauf der spezifischen Wärme bis zu möglichst tiefen Temperaturen kennen; in dieser Hinsicht sind unsere Kenntnisse einigermaßen erweitert durch die Messungen, die kürzlich von Lindemann, Koref und mir[1]) veröffentlicht worden sind. Andererseits hat vor einiger Zeit Einstein[2]) auf Grund der Planckschen Strahlungstheorie eine Formel aufgestellt, welche die Abhängigkeit der Atomwärme c fester Körper von der Temperatur angibt. Es ist hiernach

$$c = 3R \frac{e^{\frac{a}{T}} \left(\frac{a}{T}\right)^2}{\left(e^{\frac{a}{T}} - 1\right)^2}.$$

Herr Magnus unterzog sich der Aufgabe, die oben erwähnten Messungen mit dieser Formel zu berechnen und erreichte einen guten Anschluß an die Messungen, indem er ein, übrigens nicht sehr wesentliches, empirisches Korrektionsglied hinzufügte. Für das Element

$$Pb \mid PbCl_2 \mid AgCl \mid Ag,$$

das eingehend untersucht worden ist, liegen die erforderlichen Beobachtungsdaten vor, und es

1) Vergl. darüber Nernst, Theoret. Chemie, 6. Aufl., S. 699 ff.

1) Berl. Akad.-Ber. 12, 247, 1910.
2) Ann. d. Phys. (4) 22, 184 u. 800, 1907.

zeigte sich in diesem Falle eine in jeder Hinsicht befriedigende Übereinstimmung zwischen Rechnung und Versuch[1]).

Nimmt man die Formel von Einstein als richtig an, so ergeben sich aus den Gleichungen (2), (3) und (6) folgende Beziehungen: Es ergibt sich unmittelbar aus (6) durch Integration:

$$U = U_0 + 3R\Sigma\nu \frac{a}{e^{\frac{a}{T}} - 1};$$

mit Hilfe von (2) liefert eine nochmalige Integration

$$23046\,E = U_0 + \\ + 3RT\left(\Sigma\nu \ln\left[e^{\frac{a}{T}} - 1\right] - \Sigma\nu \frac{a}{T}\right) + \text{const}\,T$$

und die Anwendung des neuen Wärmetheorems liefert schließlich für die unbekannte Integrationskonstante

$$\text{const} = 0.$$

Durch einfache Umformung folgt schließlich

$$23046\,E = U_0 - 3R\Sigma\nu a + 3RT\Sigma\nu \ln\left(e^{\frac{a}{T}} - 1\right).$$

Zurzeit ist das oben erwähnte Beispiel das einzige, in welchem die Daten zu einer exakten Berechnung vorhanden sind; doch liefern auch die Näherungsformeln (4) und (5), selbst wenn man sich nur auf das erste Glied beschränkt, meistens bereits ziemlich genaue Resultate. Als Beispiel betrachten wir etwa die Knallgaskette. Wenn Wasserstoff und Sauerstoff unter dem Drucke einer Atmosphäre in der Kette vorhanden sind, so folgt für die E.M.K.

$$E = \frac{0{,}0001983}{4} T \log \frac{1}{K' \pi^2},$$

worin π den Wert des Dampfdruckes von Wasser in Atmosphären ($= 0{,}0191$ bei $T = 290$) bedeutet und K', die Konstante des Gesetzes der Massenwirkung, aus den chemischen Konstanten und den thermischen Daten mittels des neuen Wärmesatzes zu berechnen ist[2]). Es folgt so in Übereinstimmung mit den oben angegebenen Werten

$$E = 1{,}237 \text{ Volt bei } T = 290.$$

Rechnen wir mit der Näherungsformel

$$\log K' = -\frac{Q'}{4{,}571\,T} + \Sigma\nu\, 1{,}75 \log T + \Sigma\nu C,$$

so folgt

$$E = 1{,}25 \text{ Volt},$$

also ein immerhin ziemlich richtiger Wert. Bei höheren Temperaturen, bei denen der Einfluß der spezifischen Wärmen immer stärker wird, würde die Näherungsformel natürlich erheblich fehlerhafte Werte geben.

Überhaupt scheint zur ersten Orientierung gerade für die Berechnung elektromotorischer Kräfte bei gewöhnlichen Temperaturen die obige so einfach zu handhabende Näherungsformel sehr brauchbar. So sind von Bodländer[1]) die Bildungswärmen zahlreicher Jodide und Chloride mit den elektromotorischen Kräften der betreffenden Kombinationen verglichen worden. Dabei ergab sich, daß bei den Jodiden die Unterschiede zwischen beiden Größen nur gering waren; im Sinne unserer Formeln

$$23046\,E = U_0 - \beta T^2, \quad U = U_0 + \beta T^2$$

erklärt sich dies daraus, daß der Einfluß des Koeffizienten β eben nur klein ist und für verschiedene Kombinationen verschiedenes Vorzeichen besitzt. Bei den Chloriden hingegen erzielte Bodländer im Mittel eine gute Übereinstimmung, wenn er von den Bildungswärmen pro Äquivalent

$$5060 \text{ cal} = 0{,}22 \text{ Volt}$$

subtrahierte. Die obige Betrachtung zeigt, daß, wenn wir auch hier wiederum den immerhin kleinen Koeffizienten β vernachlässigen und für die chemische Konstante des Chlors, das hier im Gegensatz zu Jod als Gas auftritt, den Wert 3,2 einführen, der Unterschied zwischen beiden Größen

$$\frac{4{,}571 \cdot 290\,(1{,}75 \log T + 3{,}2)}{2} = 4971 \text{ cal} = \\ = 0{,}217 \text{ Volt}$$

beträgt. Der empirische Befund Bodländers wird also durch unsere Theorie quantitativ erklärt[2]).

Schließlich seien noch die weiteren, bisher mit Hilfe des neuen Wärmetheorems berechneten elektromotorischen Kräfte (nach Nernst, l. c., S. 736) zusammengestellt:

Chemischer Vorgang	T	$E_{\text{beob.}}$	$E_{\text{ber.}}$
$Zn + Hg_2SO_4 + 7H_2O\,(\text{Eis}) =$ $= ZnSO_4 7H_2O + 2Hg$.	266	1,4624	1,4592
$Pb + J_2 = 2PbJ$	291	0,863	0,863
$2Ag + J_2 = 2AgJ$	291	0,678	0,618
$H_2 + HgO = Hg + H_2O$ . .	273	0,934	0,880
$2Ag + Cl_2 = 2AgCl$ . . .	290	1,157	1,092
$Pb = Cl_2 = PbCl_2$	290	1,612	1,594
$2H_2 + O_2 = 2H_2O$	290	1,231	1,243
$H_2 + Cl_2 = 2HCl$ (6 n.) . .	303	1,160	1,170
$H_2 + Cl_2 = 2HCl$ (1 n.) . .	298	1,366	1,365

1) Vergl. darüber Magnus, Zeitschr. f. Elektroch. **16**, 273 bis 275, 1910.

2) Vergl. darüber Nernst, Theoret. Chemie, 6. Aufl., S. 731.

1) Zeitschr. f. phys. Chem. **27**, 55, 1898.

2) Wenn wir uns erinnern, daß die Konstante der Formel von Le Chatelier und Forcrand im Sinne der obigen Näherungsregel 4,571 (1,75 log T + 3,2) beträgt, so erkennen wir die nahe Beziehung dieser Konstante zu derjenigen von Bodländer.

3. Vergleich von osmotischer und thermodynamischer Theorie.

Zu diesem Zwecke betrachten wir am einfachsten irgendein beliebiges Beispiel, etwa das Element $Ag \mid J_2$; bedeuten dann P_1 und P_2 die Lösungstensionen der beiden Elektroden, und ist p_0 der osmotische Druck einer an Jodsilber gesättigten wässerigen Lösung, so finden wir die elektromotorische Kraft einmal nach der osmotischen, dann nach der oben entwickelten thermodynamischen Theorie:

$$RT \ln \frac{P_1}{p_0} + RT \ln \frac{P_2}{p_0} = \varepsilon_1 - \varepsilon_2 - RT \ln p_0^2 = \\ = \frac{U_0 - \beta T^2 - \frac{\gamma}{2} T^3}{23046}.$$

Wir erkennen so, daß es möglich ist, die jeder Elektrode charakteristischen Lösungstensionen (bis auf einen gleichen Faktor), oder die Elektrodenpotentiale ε bis auf eine additive Konstante zu berechnen; die letztere fällt natürlich bei der praktischen Verwendung der Zahlen heraus, weil man die Elektrodenspannung für eine Elektrode willkürlich annehmen, also z. B. für die Wasserstoffelektrode gleich Null setzen kann. Da nun die osmotische Theorie die elektromotorische Kraft beliebiger galvanischer Kombinationen, bei denen verdünnte wässerige Lösungen in Anwendung kommen, zu ermitteln gestattet, so erkennen wir, wie nunmehr diese Theorie durch die früheren thermodynamischen Betrachtungen insofern eine Ergänzung erfährt, als auch die Elektrodenpotentiale, die für eine gegebene Temperatur mit Hilfe der osmotischen Theorie durch je eine mit der betreffenden Elektrode anzustellende Messung zu ermitteln waren, einer einfachen theoretischen Berechnung zugänglich gemacht werden; sie sind nämlich aus thermischen Daten und Löslichkeiten abzuleiten.

Man braucht übrigens offenbar für jedes Elektrodenpotential ε nur je ein schwer lösliches Salz; die Löslichkeiten aller übrigen schwer löslichen Salze sind also ebenfalls aus thermischen Daten berechenbar.

Alsdann gab E. Cohen (Amsterdam) ein eingehendes Referat über „Normalelemente"; wesentlich mit durch die eigenen Arbeiten des Vortragenden sind die Ursachen kleiner Differenzen in der elektromotorischen Kraft der Elemente, die sich bisher noch zeigten, aufgeklärt, vor allem durch eingehende Untersuchung des Zustandsdiagrammes des Kadmiumamalgames. Als praktisches Resultat hat sich dabei ergeben, daß Amalgame mit 8 Proz. Kadmium den früher verwandten von $12\frac{1}{2}$ Proz. vorzuziehen sind.

F. Krüger (Danzig-Langfuhr), Über galvanische Polarisation [1]).

Als galvanische Polarisation bezeichnet man die elektromotorische Gegenkraft, welche ein elektrischer Strom beim Durchfließen einer galvanischen Zelle hervorbringt, und die beim Kurzschließen der letzteren den entgegengesetzt gerichteten Polarisationsstrom hervorruft. Beschränken wir dabei die Betrachtung auf eine Elektrode, so stellt die Polarisation derselben die Änderung ihrer Potentialdifferenz gegen die Lösung dar. Da es sich dabei nicht um Gleichgewichte, sondern allenfalls um stationäre Zustände, im allgemeinen aber um zeitlich veränderliche Größen handelt, so reichen zur Formulierung dieser Vorgänge die Grundlagen der Thermodynamik nicht aus. Aber ihre festen Grundlagen können wir auch hier nicht entbehren, wir benutzen die thermodynamische Gleichung für die Potentialdifferenz einer Elektrode gegen die Lösung, erweitern aber zunächst hypothetisch ihren Bereich, indem wir ihre Gültigkeit nicht nur für Gleichgewichtszustände, sondern ganz allgemein für jeden beliebigen, zeitlich variablen Zustand postulieren, insofern er nur als reversibel anzusehen ist.

Mit letzterem Zusatz schließen wir die Vorgänge oberhalb der Zersetzungsspannung von unserer Betrachtung aus. Diese stehen ja auch der Theorie der E.M.K. selbst näher; bei ihnen interessiert ja nicht die Polarisation selbst, sondern nur jener von der Zeit unabhängige Schwellenwert, der nach Le Blanc als Zersetzungsspannung bezeichnet wird.

Um nun den Vorgang der Polarisation selbst zu betrachten, legen wir die bekannte Nernstsche Gleichung für die Potentialdifferenz einer Elektrode zugrunde:

$$E = RT \ln \frac{P}{p} = RT \ln \frac{C}{c},$$

worin P die sogen. Lösungstension des Metalles, p den osmotischen Druck der betreffenden Ionen in der Lösung, c deren Konzentration bezeichnet und C den in Konzentration umgerechneten Lösungsdruck. Wollen wir die Polarisation nicht einer einzelnen Elektrode, sondern einer aus zwei Elektroden gebildeten Zelle untersuchen, so müssen wir der Betrachtung die Nernstsche Formel der Konzentrationsketten zugrunde legen, welche die E.M.K. durch die Ionenkonzentration auszudrücken gestattet.

Nach obiger Formel sind die beiden Größen, die durch einen polarisierenden Strom geändert werden können, einerseits die Lösungstension P, andererseits die Konzentration c der Ionen. Für

1) Die Zitate befinden sich Zeitschr. f. Elektrochem. 16, 533, 1910.

die meisten Metalle, wie z. B. Silber, Kupfer usw., stellt ja allerdings P eine unveränderliche Konstante vor. Hier ist also Polarisation nur durch Änderung der Ionenkonzentration c möglich, dagegen liegt bei Platin, überhaupt bei allen unangreifbaren Metallen, die nur durch eine Gasbeladung elektromotorisch wirksam sein können, in hinreichend konzentrierten Säure- oder Alkalilösungen, der Fall umgekehrt. Hier wird durch den Strom die Ionenkonzentration der Lösung nicht geändert, wohl aber die Gasbeladung der Elektrode, der wir die Lösungstension P in erster Linie proportional setzen können. Analog verhalten sich Elektroden, die aus verdünnten Amalgamen von Metallen bestehen, deren Lösungstension größer als die des Quecksilbers ist. Unter gewissen seltenen Umständen wird sich durch den Polarisationsstrom sowohl P wie c ändern können, ein Fall, der z. B. auch bei einer Platinelektrode in der Lösung eines Reduktions- oder Oxydationsmittels eintreten kann, aber noch nicht näher untersucht ist.

Die Fälle, in denen entweder P oder c durch den polarisierenden Strom verändert wird, sind einander vollkommen analog, so daß die Theorie des einen die des anderen in sich schließt, denn eine mit Wasserstoff beladene Platinelektrode können wir im selben Sinne als eine umkehrbare Elektrode betrachten, wie z. B. eine Silberelektrode in der Lösung von Silbernitrat.

Auf Grund seiner Theorie der E.M.K. konnte Nernst zuerst darauf hinweisen, daß eine Elektrode um so polarisierbarer sein müsse, je geringer die Ionenkonzentration ihrer Lösung sei, ja, daß sie letzterer umgekehrt proportional sein müsse, denn es ist

$$\frac{dE}{dc} = -\frac{RT}{c}.$$

Das ist ohne weiteres plausibel. Je größer die Ionenkonzentration, um so größere Elektrizitätsmengen sind nötig zur Hervorbringung einer bestimmten Konzentrationsänderung, um so unpolarisierbarer ist die Elektrode. Ein prinzipieller Gegensatz zwischen polarisierbaren und unpolarisierbaren Elektroden existiert also nicht, vielmehr gibt es zwischen den stark und wenig polarisierbaren Elektroden alle Übergänge, den Grad der Polarisierbarkeit bedingt allein die Konzentration. Bei mit Wasserstoff oder Sauerstoff beladenen Platinelektroden liegen die Verhältnisse analog, bei starker Gasbeladung, also großem P, sind sie wenig polarisierbar, bei schwacher Beladung stark. Es ist begreiflich, daß ursprünglich nur die stark polarisierbaren Elektroden im Vordergrunde des Interesses standen und nur mit ihnen sich zahlreiche Experimentaluntersuchungen beschäftigten, in denen vor allem die Frage nach dem Maximum der Polarisation eine große Rolle spielte. Zu einfachen Gesetzmäßigkeiten und einer klaren Theorie gelangte man hier, wo bei den hohen Polarisationen auch die Elektrolyse zur Geltung kam, nicht. Erst die eben geschilderte Theorie lehrte die stark polarisierbaren Elektroden als einen Spezialfall betrachten, der zur Erlangung einfacher Verhältnisse keineswegs der günstigste ist. Letzteres ist vielmehr gerade bei den wenig polarisierbaren, den sogen. umkehrbaren Elektroden zu erwarten.

Hier nämlich ist die Art und Weise, wie ein Strom die Ionenkonzentration an einer Elektrode ändert, theoretisch leicht zu übersehen. Denken wir uns der Lösung des Metallsalzes ein Neutralsalz mit gleichem Anion zugesetzt, so wird die Betrachtung vereinfacht, da die Überführung fortfällt. Ein Beispiel wäre eine Silberelektrode in Silbernitratlösung, der ein Überschuß von Kaliumnitrat zugesetzt ist. Ein Strom, für den die Silberelektrode Kathode ist, wird dann an ihr eine Konzentrationsverminderung, ein Strom, für den sie Anode ist, eine Konzentrationsvermehrung hervorbringen. Diese primäre Konzentrationsänderung wird infolge des damit hervorgerufenen Konzentrationsgefälles eine Diffusion des Silbersalzes bzw. der Silberionen zur Folge haben, welche die entstandenen Konzentrationsdifferenzen auszugleichen bestrebt ist. Die vereinte Wirkung der Konzentrationsänderung durch den Strom und die Diffusion wird die jeweilige Konzentration bestimmen. Diese Erkenntnis wurde schon frühzeitig im Jahre 1879 von H. F. Weber gewonnen, lange also, bevor die Abhängigkeit der E.M.K. von der Konzentration theoretisch klargestellt war. Bezüglich dieser Abhängigkeit mußte dann auch Weber eine rein empirische Formel zugrunde legen. Im übrigen aber entwickelte er völlig exakt die Theorie dieser Diffusionspolarisation, wie sie kurz bezeichnet sein mag, und zwar für den speziellen Fall von Zinkelektroden und Zinksulfatlösung. Der Grundgedanke ist folgender: die Diffusion erfolgt nach dem bekannten Gesetz

$$\frac{dc}{dt} = k\frac{d^2c}{dx^2},$$

worin x die auf der Elektrode senkrechte Richtung, in der wir allein die Diffusion erfolgend denken, t die Zeit, k die Diffusionskonstante bedeuten. Nehmen wir die eine Elektrode der Zelle als klein gegenüber der anderen an, so wird nur sie sich polarisieren, und wir können die Betrachtung auf sie beschränken. Der ganze Vorgang, also auch die Integration der obigen Gleichung wird bedingt durch das, was unmittelbar an der Grenzfläche der kleinen Elektrode an der Stelle $x = 0$ geschieht.

Dieses ist nun offenbar dadurch bestimmt, daß in jedem Moment die durch den Strom J ausgeschiedene Silberionmenge gleich der durch Diffusion hinzugeführten sein muß. Letztere Menge ist aber gleich νJ, worin ν das elektrochemische Äquivalent bedeutet, erstere gleich $k\frac{dc}{dx}$, so daß sich als sogen. Grenzbedingung für $x = 0$ ergibt

$$k\frac{dc}{dx} = \nu J.$$

Da wir die Entfernung der anderen Elektrode, an der die Konzentration unverändert gleich der Anfangskonzentration gleich c_0 bleibt, praktisch als unendlich groß betrachten können, so haben wir als weitere Bedingung für

$$x = \infty : c = c_0,$$

schließlich noch

$$\text{für } t = 0, \text{ für alle } x : c = c_0.$$

Damit ist das Problem völlig präzisiert, das Weitere ist jetzt nur noch eine rein mathematische Aufgabe. Ist sie gelöst und damit der Wert von c für $x = 0$ gefunden, so gibt dieser Wert, in die Gleichung

$$E = RT \ln \frac{C}{c}$$

eingesetzt, die Polarisation als Funktion der Stromstärke und der Zeit.

Beschränken wir uns zunächst auf Gleichstrom, so haben wir offenbar jetzt noch mancherlei Möglichkeiten, diese Polarisation zu untersuchen, z. B.: man bestimmt, wie bei konstantem Strom, mit der Zeit, die Polarisation steigt, oder man läßt einen konstanten Strom eine Weile fließen und bestimmt dann, wie die E.M.K. der Polarisation mit der Zeit sinkt, sei es, wenn die Polarisationszelle durch einen Stromkreis in sich geschlossen oder wenn sie offen ist. Weiterhin kann man einen stationären Zustand, bei dem sich ein von der Zeit unabhängiger konstanter Strom einstellt, untersuchen und sehen, wie dieser Strom von der polarisierenden E.M.K. abhängt.

Weber selbst polarisierte seine Zinkelektroden durch einen konstanten Strom und maß entweder das Ansteigen der Polarisation mit der Zeit oder das Sinken derselben nach Stromunterbrechung im offenen Kreise. So konnte er mit großer Genauigkeit die Diffusionskonstante des Zinksulfats bestimmen.

Diese Abhängigkeit der Polarisation von der Zeit wurde sehr viel später von H. J. Sand, Milner und Cottrell noch näher untersucht. Dabei ergab sich noch die einfache Gleichung:

$$c - c_0 = \nu J \sqrt{\frac{\pi t}{k}}.$$

Sand bestimmte in einer Kupfersulfatlösung die Zeit, die bei einem gegebenen Strom nötig ist, um die Konzentration der Kupferionen an der Kathode auf den Wert 0 zu bringen, bis Wasserstoffentwicklung auftrat, und konnte so die Diffusionskonstante exakt berechnen. Ähnliche Versuche stellte Milner an. Cottrell fand, wie es die eben genannte Gleichung verlangt, wenn wir die Differenz der Konzentration der E.M.K. proportional setzen, daß bei einer angelegten E.M.K. von etwa 0,1 Volt das Produkt $J\sqrt{t}$ in Zinksulfatlösung konstant ist. Erwähnt sei hier auch noch die theoretische Arbeit von Th. Des Coudres: „Der zeitliche Verlauf der Selbstpolarisation in geschlossenen Amalgamkonzentrationsketten."

In neuester Zeit hat A. Eucken die polarisierende Wirkung einer Kondensatorentladung berechnet und für die maximale Konzentrationsänderung, die hierbei auftrat, und die erreicht ist, wenn etwa 80 Proz. der Kondensatorenergie entladen sind, die einfache Formel erhalten

$$c - c_0 = 0{,}765 \cdot \nu \sqrt{\frac{E}{\pi k W}},$$

worin $E = \frac{V^2 C}{2}$ die Energie des Kondensators (V = Potential, C = Kapazität) und W den Widerstand bedeutet.

Diese Formel hat H. H. Bunzel experimentell bestätigt. Schreiben wir die letztgenannte Gleichung für die Gleichstrompolarisation in der Form

$$c - c_0 = \nu J \sqrt{\frac{\pi t}{k}} = \nu \sqrt{\frac{E}{\pi k W}},$$

worin

$$E = J^2 W t,$$

so sehen wir die große Analogie dieser doch in bezug auf den zeitlichen Verlauf zunächst recht verschiedenen Polarisationsvorgänge.

Schon bald nach Weber hatte auf Helmholtz' Veranlassung Witkowski die Polarisation von Platinelektroden als Diffusionsproblem behandelt, eine Arbeit, die dadurch interessant ist, daß hier bereits außer der Diffusion noch ein zweiter, die Polarisation bestimmender Einfluß mit in Rechnung gesetzt wurde, nämlich die kondensatorartige Beladung des Platins mit Wasserstoff. Im übrigen sind die Ansätze, wie das damals wohl nicht anders sein konnte, nicht ohne Willkür.

Schließlich muß hier noch ein Faktor besprochen werden, der bei der Polarisation von Normalelementen praktisch in Frage kommt, bei denen eine gesättigte Lösung vorhanden ist, die festes Salz als Bodenkörper enthält. Diese Theorie der Polarisation von Normalelementen hat W. Jäger entwickelt. Hier ist zu berücksichtigen, daß außer der Diffusion noch das Auf-

lösen der festen Kristalle oder das Auskristallisieren die Konzentrationsdifferenz vermindert. Offenbar wird die Feinheit der Verteilung und die Größe der Kristalle maßgebend sein. An Stelle der gewöhnlichen Diffusionsgleichung tritt hier die erweiterte, worin also die Auflösungsgeschwindigkeit, wie auch sonst, der Differenz der Sättigungskonzentration und der jeweils vorhandenen proportional gesetzt wird; sie lautet

$$\frac{dc}{dt} = k\frac{d^2c}{dx^2} + a(c - c_0).$$

In der Konstante a sind die Verteilung und die Größe der Kristalle zusammengefaßt. Die Grenzbedingungen bleiben die früheren. Es ergibt sich, daß einer bestimmten polarisierenden Stromstärke eine bestimmte maximale Polarisation entspricht, die nach kurzer Zeit erreicht wird und entsprechend rasch wieder abklingt. Sie muß nach der Theorie $\sqrt{a}$ umgekehrt proportional sein. Qualitativ entspricht der Verlauf der beobachteten Kurven durchaus der Theorie, quantitative Messungen liegen nicht vor.

Dieser zeitliche Verlauf der Polarisation ist experimentell im allgemeinen mit den gewöhnlichen Strom- und Spannungsmessern untersucht. Eine originelle Prüfung hat neuerdings H. H. Bunzel im Nernstschen Institut vorgenommen, der ein Kapillarelektrometer benutzte, dessen Quecksilberfaden gleichzeitig Polarisationselektrode und Meßapparat war. Der zeitliche Verlauf der Polarisation ist in den letzten Jahren auch einerseits von Rothé, andererseits von Le Blanc mit Hilfe des Oszillographen untersucht. Die schnelle Schwingungsdauer der Stromschlinge dieses Instrumentes gestattet es, den Ablauf der Polarisation in sehr kurzer Zeit zu verfolgen. Man kann mit ihm direkt eine Photographie der ganzen Abklingungskurve bekommen. Beide Autoren haben jedoch bisher das Instrument nur zu qualitativen Versuchen benutzt.

Einfacher werden die Verhältnisse, wenn wir nicht den zeitlichen Verlauf der Polarisation betrachten, sondern den stationären Zustand abwarten, für den also

$$\frac{dc}{dt} = 0$$

gilt. Dann ist nach der Diffusionsgleichung auch

$$k\frac{d^2c}{dx^2} = 0, \text{ also } k\frac{dc}{dx} = \text{const} = \nu J,$$

d. h. für alle x gleich dem Werte an der Stelle $x = 0$; hier wird also, was früher nur Grenzbedingung war, zur Differentialgleichung des Problems selbst. Experimentell wird dieser Fall realisiert, wenn wir z. B. eine mit $AgNO_3$-Lösung mit einem Überschuß von KNO_3 gefüllte Röhre haben, die an den Enden mit Silberelektroden abgeschlossen ist, und nun mit einer angelegten konstanten Spannung E polarisieren.

Dann ändert sich allmählich der Konzentrationsverlauf, wie es Fig. 1 zeigt, bis das Gefälle linear und damit der Strom konstant geworden ist. Dieser Strom wird Reststrom genannt. Es hat zuerst Helmholtz für den zwischen Platinelektroden nach eingetretener Polarisation restierenden Strom die Erklärung gegeben, daß er durch Diffusion der Elektrolysenprodukte bedingt sei. Seine eigentliche Theorie auf Grundlage der modernen Elektrochemie ist dann auf Anregung von Nernst von Salomon entwickelt. Es ergibt sich für den Reststrom die Gleichung

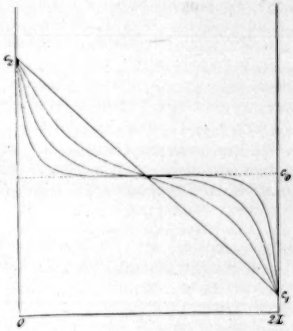


Fig. 1.

$$J = \frac{2c_0k}{\nu l} \cdot \frac{10^{\frac{E}{0{,}058}} - 1}{10^{\frac{E}{0{,}058}} + 1},$$

worin l den Elektrodenabstand bedeutet. Die Versuche ergaben zunächst keine Bestätigung der Theorie. Dies lag, wie sich später zeigte, daran, daß Konvektionsströme, hervorgerufen durch die Konzentrationsunterschiede in der Flüssigkeit, den Strom zu groß erscheinen ließen.

Grassi erhielt dann eine quantitative Bestätigung, als diese Konvektion durch Gelatinieren der Lösung ausgeschlossen wurde.

Die Untersuchung des Reststromes ist, abgesehen von der Schwierigkeit der Vermeidung der Konvektionsströme, unbequem wegen der langen Zeit, die zum Eintreten des stationären Zustandes erforderlich ist. Es bedeutete daher einen großen Fortschritt, als Nernst vorschlug, den Reststrom nicht in absolut ruhender, sondern umgekehrt in stark gerührter Lösung zu unter-

suchen. In diesem Grenzfalle treten nämlich wieder definierte Verhältnisse auf: eine Schicht, deren Dicke von der Intensität des Rührens abhängt, haftet fest an der Elektrode, an ihrer Grenze wird fortwährend neue Lösung von der konstanten Anfangskonzentration herangeführt, das ganze Konzentrationsgefälle ist also auf diese dünne Schicht beschränkt. Am einfachsten ist es, die Elektrode selbst als Rührer fungieren zu lassen, die Dicke δ der festhaftenden Schicht beträgt dann nur einige Hundertstel Millimeter. Hier stellt sich der stationäre Zustand wegen der geringen Dicke des Diffusionsraumes in kürzester Zeit ein. Versuche, die mit dieser Anordnung von Brunner und vor allem von Merriam im Nernstschen Institut ausgeführt wurden, ergaben eine ausgezeichnete Bestätigung der Theorie.

Die Gleichung für den Reststrom lautet hier einfach

$$J = \frac{2 c_0 k}{\nu \delta}\left(1 - e^{\frac{E}{0{,}058}}\right).$$

Man ersieht ohne weiteres, daß das Glied $e^{\frac{E}{0{,}058}}$ schon bei mäßigen Werten von E neben 1 verschwindend klein wird. Dieses tritt schon bei Werten der polarisierenden Spannung oberhalb 0,15 Volt ein. Von da an wird also der Reststrom von der Spannung unabhängig, er kann nicht mehr gesteigert werden, eine Konsequenz, auf die Salomon zuerst hingewiesen hat. Brunner hat diesen Strom daher als Grenzstrom bezeichnet. Physikalisch ist diese Unabhängigkeit von der polarisierenden Spannung darin begründet, daß schon durch eine mäßige Spannung die Konzentration des Salzes an der Kathode verschwindend klein wird, so daß durch weiteres Ausfällen die Steilheit des Diffusionsgefälles und damit der Strom nicht weiter gesteigert werden kann. Diese Folgerung wurde von Brunner und Merriam durchaus bestätigt.

Zeichnet man also die Abhängigkeit des Reststromes von der angelegten Spannung in ein Koordinatensystem ein, so sieht man (Fig. 2), daß der Strom zunächst steigt, um schon oberhalb 0,15 Volt der Abszissenachse parallel zu laufen, hier beginnt eben das Gebiet des Grenzstromes. Solche Kurven, die die Abhängigkeit des Reststromes von der Spannung wiedergeben, bezeichnet man als Stromspannungskurven. Ihre Theorie wurde in den letzten Jahren von A. Eucken weiter entwickelt. Dabei zeigte eine nähere Untersuchung der recht komplizierten Verhältnisse, daß, wenn man die Spannung über die zur Erreichung des Grenzstromes erforderliche weitersteigert, wiederum ein Ansteigen des Reststromes zu erwarten ist. Der Grund hierfür ist darin zu erblicken, daß mit zunehmen-

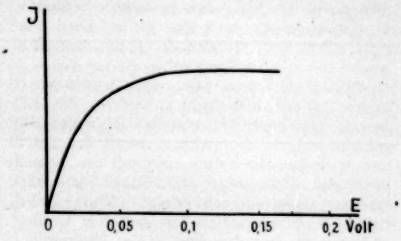


Fig. 2.

der Spannung durch Fortschreiten des Verarmungsgebietes an der Elektrode das Konzentrationsgefälle in der festhaftenden Schicht noch steiler wird. Die auf Grund dieser Vorstellung berechneten Stromspannungskurven, die die Fig. 3 wiedergibt, zeigten in der Tat dieses

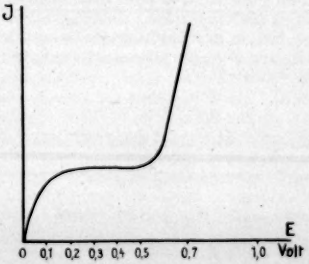


Fig. 3.

nach dem Erreichen des Grenzstromes bei erhöhter Spannung wieder einsetzende, aber, wohl gemerkt, noch weit unter der Zersetzungsspannung liegende Steigen des Reststromes und gaben eine befriedigende, quantitative Bestätigung vieler theoretischer Einzelheiten.

Bei der Untersuchung des Reststromes an Platinelektroden fand schon Merriam, dann Sackur und Weigert eine Reihe von Anomalien, die in den Löslichkeits- bzw. Absorptionsverhältnissen von Wasserstoff- und Sauerstoff am Platin begründet zu sein scheinen, in ihrer wahren Natur noch nicht völlig klar gestellt sind. Es scheint hier die bisher stillschweigend gemachte Annahme, daß der Entladungsvorgang unendlich schnell verläuft, nicht mehr zuzutreffen.

Eine weitere Voraussetzung, die wir bisher immer gemacht haben, ist die, daß die Metallsalze in den untersuchten Lösungen völlig dissoziiert sind. Das ist aber z. B. in den komplexen Silbersalzlösungen, wie Cyansilber, durch-

aus nicht der Fall, der dissoziierte Anteil ist hier vielmehr verschwindend klein. Dann aber wird neben der Diffusion der Ionen, vor allem auch die des undissoziierten Bestandteiles in Rechnung zu setzen sein. Dies würde jedoch gegenüber dem Bisherigen an und für sich noch keinen prinzipiellen Unterschied ergeben. Ein solcher ist erst zu erwarten, wenn der Zerfall des undissoziierten Salzes nicht mit einer gegenüber der Diffusionsgeschwindigkeit unendlich großen Geschwindigkeit erfolgt. Sind nämlich beide Geschwindigkeiten von gleicher Größenordnung, so wird der Anstieg des Stromes mit der Spannung langsamer erfolgen, als wenn statt des undissoziierten Bestandteiles der dissoziierte in gleicher Konzentration vorhanden wäre. Nachdem schon frühzeitig Nernst hierauf hingewiesen und der Einfluß dieser Ionenreaktionsgeschwindigkeit für die Wechselstrompolarisation unter Ausschluß der Diffusion quantitativ formuliert war, hat A. Eucken ihren Einfluß auf die Stromspannungskurven quantitativ berechnet. Es ist hier in der Diffusionsgleichung der aus der Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit folgende Ausdruck

$$\frac{dc}{dt} = kcc' - k'c''$$

zu setzen, so daß also, wenn Diffusion und Reaktionsgeschwindigkeit gleichzeitig zur Wirkung kommen, die Gleichung lautet:

$$\frac{dc}{dt} = k\frac{d^2c}{dx^2} + kcc' - k'c''$$

für eine einfache binäre Reaktion.

Versuche ergaben, daß die Reaktionsgeschwindigkeit in Komplexsalzlösungen zu groß ist, um neben der Diffusion in Betracht zu kommen und gemessen werden zu können. Dagegen konnte Eucken einen Einfluß der Reaktionsgeschwindigkeit auf die Stromspannungskurven in einem anderen Falle quantitativ verfolgen. In der Lösung eines Neutralsalzes entsteht nämlich an der Platinkathode eine Anreicherung von OH-Ionen, ein in Lösung gebrachter Ester wird mit ihnen reagieren und durch seine Reaktionsgeschwindigkeit die Stärke des Reststromes bestimmen. Es ließ sich mit hinreichender Genauigkeit auf diesem Wege die Geschwindigkeitskonstante berechnen. Wie leicht ersichtlich, darf die in Frage kommende Reaktionsgeschwindigkeit einerseits nicht zu groß, andererseits aber auch nicht zu klein sein, wenn der Einfluß der Diffusion nicht überwiegen soll.

Bei großer Konzentration der reagierenden Substanz und kleiner Reaktionsgeschwindigkeit kann man die Diffusion ganz vernachlässigen, so daß die Stromstärke allein durch die Reaktionsgeschwindigkeit, nicht auch durch die Diffusionsgeschwindigkeit bestimmt wird. Hier gilt also

$$\frac{dc}{dt} = vJ = kcc',$$

falls wir die Gegenreaktion vernachlässigen. Es ergibt sich leicht, daß dann

$$E = RT \ln \frac{J}{kc'},$$

also E und J logarithmisch voneinander abhängen.

Diese Gleichung ist von Haber und Ruß für die Reduktion des Chinons aufgestellt und experimentell geprüft. Sie fand sich nicht genau erfüllt, vielmehr war

$$E = xRT \ln \frac{J}{kc'}, \text{ worin } x > 1.$$

Der gefundene Strom war also etwas zu klein.

Für eine Anzahl anderer Reduktionen ist die Gleichung von Tafel durch ausgedehnte Messungen geprüft worden.

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß von Nernst und Riesenfeld die Theorie der Diffusionspolarisation an der Grenze zweier verschiedener Medien entwickelt wurde.

Überblicken wir noch einmal das vorstehend behandelte Gebiet der Gleichstrompolarisation, so haben sich also drei für die Polarisation maßgebende Faktoren ergeben: die Diffusion, die Reaktionsgeschwindigkeit und die Auflösungsgeschwindigkeit.

Schon lange vor Entwicklung dieser Theorien war die Polarisation von einem wesentlich anderen Gesichtspunkte aus untersucht. Die Tatsache, daß eine polarisierte Zelle im Polarisationsstrome einen Teil der hineingeschickten Energie wieder von sich gibt, ließ sie einem Kondensator vergleichbar erscheinen, so daß die Polarisation sich darstellt in der Form

$$E = \frac{1}{C}\int i\,dt.$$

Diese Auffassung begründete der Engländer Varley, und in einer großen Reihe von Arbeiten wurde dann diese Kapazität der Elektroden zu bestimmen gesucht. Die Analogie mit einem Kondensator erwies sich allerdings nur zum Teil als zutreffend, da die Kapazität der Elektroden nicht konstant, sondern von der Stärke und Dauer der Beladung abhängig gefunden wurde. Nur für sehr schwache Beladungen und sehr kurze Beladungszeiten ergab sich eine konstante Kapazität, die sogen. Initialkapazität. Kohlrausch bestimmte dann zuerst die Kapazität, nicht wie bisher seine Vorgänger durch Entladungsversuche, sondern mittels Wechselstroms durch Vergleich mit einer Selbstinduktion. Alle diese Messungen bezogen sich auf stark polarisierbare Elektroden; nähere Vor-

stellungen über die Natur der Polarisationskapazität machte man sich nicht.

Eine erste wirkliche Theorie derselben, und zwar für sogen. umkehrbare Elektroden entwickelte erst Warburg. Die von Warburg zugrunde gelegten Gleichungen unterscheiden sich von denen von Weber nur dadurch, daß hier für den Strom i ein Wechselstrom $i = a \sin m t$ eingeführt wird. Die Theorie beschränkt sich ferner auf so schwache Ströme, daß in der Formel für die E.M.K. statt $\ln \frac{c}{c_0}$ gesetzt werden darf $\frac{c - c_0}{c_0}$. Durch Vergleich der so theoretisch berechneten E.M.K. der Polarisation mit der empirischen Formel

$$E = \frac{a}{C \cdot m} \cdot \sin\left[m t - \left(\frac{\pi}{2} - \vartheta\right)\right]$$

fand Warburg, daß die Polarisationskapazität einer umkehrbaren Elektrode umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der Schwingungszahl des Wechselstromes und direkt proportional der Konzentration der Lösung ist; daß ferner die durch die Kapazität bedingte Phasenverschiebung 45° beträgt. Die Phasenverschiebung rührt einfach daher, daß die Diffusion das Konzentrationsmaximum verkleinert und früher eintreten läßt. Die Phasenverschiebung bedingt ferner, wie M. Wien schon früher zeigte, eine scheinbare Widerstandsvermehrung, die in dem Energieverlust durch Diffusion begründet ist; für sie gilt

$$\Delta w = \frac{\operatorname{tg} \vartheta}{m C},$$

da für umkehrbare Elektroden nach Warburg $\vartheta = 45°$, so ist hier $m C \Delta w = 1$. Diese von Warburg abgeleiteten Gesetzmäßigkeiten fand E. Neumann bei Quecksilberelektroden in H_2SO_4, gesättigt mit Hg_2SO_4, sowie für Silberelektroden in Silbernitratlösungen gut bestätigt. Es sei noch ausdrücklich darauf hingewiesen, daß hier auch lediglich stationäre Zustände betrachtet werden, die sich aber schon in kürzester Zeit einstellen; von den Elektroden aus gehen Konzentrationswellen ins Innere der Lösung, die Ähnlichkeit mit den jährlichen oder täglichen Temperaturwellen in der Erdkruste haben. Diese Konzentrationswellen klingen aber schon in sehr kurzer Entfernung von den Elektroden fast völlig ab, so daß die Aussicht, Interferenzerscheinungen solcher Wellen zu beobachten, äußerst gering ist.

Als eine allgemeine Theorie der Polarisationskapazität konnte jedoch die von Warburg entwickelte nicht betrachtet werden, denn schon früher hatte M. Wien einerseits an Platinelektroden, andererseits Orlich an Quecksilberelektroden in manchen Fällen viel kleinere Phasenverschiebungen als 45° gefunden und eine viel geringere Abhängigkeit der Kapazität von der Schwingungszahl als die Warburgsche Theorie verlangt, in einigen Fällen sogar eine Unabhängigkeit von der Frequenz. Ein solches Verhalten aber ließ sich nach der Nernstschen Theorie der Lösungstension voraussehen. Schon Helmholtz hatte darauf hingewiesen, daß wegen der Potentialdifferenz zwischen Elektrode und Lösung dort eine elektrische Doppelschicht vorhanden sein müsse, ohne jedoch eine nähere Theorie davon geben zu können. Eine solche Theorie ist jedoch in der Nernstschen Theorie der Lösungstension enthalten. Nach ihr gehen ja entweder so viel Ionen aus dem Metall in die Lösung oder schlagen sich umgekehrt aus der Lösung auf dem Metall nieder, bis die elektrostatische Kraft der sich ausbildenden Doppelschicht, deren Belegung in der Lösung nun eben von Ionen gebildet wird, dem Lösungsdruck und dem osmotischen Druck das Gleichgewicht hält. Nernst wies dann darauf hin, daß diese Doppelschichtenkapazität wesentlich die Polarisationskapazität mit bedingen könne. In meiner Dissertation habe ich die mathematische Theorie der Polarisationskapazität unter Berücksichtigung der Doppelschichtenbildung entwickelt. Der Polarisationsvorgang ist dann offenbar folgender: Primär wird durch den Strom die Konzentration geändert, damit verbunden ist eine Änderung der Potentialdifferenz. Letztere erfordert aber eine Änderung der Belegungen der Doppelschicht, die sich allerdings von selbst herstellt, indem Ionen der Lösung entzogen bezw. an sie abgegeben werden. Das hat zur Folge, daß in jedem Falle die Konzentrationsänderung kleiner ist, als sie ohne Ausbildung der Doppelschicht sein würde, es muß also mehr Strom hindurch geschickt werden, um dieselbe Konzentrationsänderung herbeizuführen, dieses Mehr ist eben zum Aufladen der Doppelschicht erforderlich. Die Doppelschicht verhält sich also durchaus wie ein Kondensator, dessen durch den Schichtenabstand definierte Kapazität wir als konstant betrachten dürfen. Nun ist der zum Aufladen der Doppelschicht erforderliche Strom gleich $\frac{dQ}{dt}$, wenn Q die Elektrizitätsmenge der Belegung der Doppelschicht bedeutet, und da $Q = C \cdot E$, wenn C die Doppelschichtenkapazität bedeutet, so ist $\frac{dQ}{dt} = C \frac{dE}{dt}$; als Bedingungsgleichung für $x = 0$ ergibt sich also

$$k \frac{dc}{dx} + C \frac{dE}{dt} = vi.$$

Da

$$\frac{dE}{dt} = \left(\frac{dE}{dc}\right)_{c=c_0} \cdot \frac{dc}{dt},$$

so ist noch

$$\frac{dE}{dt} = -\frac{RT}{c_0} \cdot \frac{dc}{dt},$$

also

$$k\frac{dc}{dx} - \frac{CRT}{c_0}\frac{dc}{dt} = \nu i.$$

Die Integration der Diffusionsgleichung ergibt jetzt eine allgemeinere Gleichung für die Kapazität, die im Grenzfalle großer Konzentrationen in die Warburgsche Formel übergeht, nach der die Kapazität umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der Schwingungszahl ist. In dem allgemeinen Ausdruck für die Phasenverschiebung ergibt sich ebenfalls im Grenzfall großer Konzentrationen der Wert $\vartheta = 45^0$. Bei kleinen Konzentrationen dagegen ergibt die Formel, daß die Polarisationskapazität gleich der Doppelschichtenkapazität, also unabhängig von der Frequenz ist, und ferner, daß die Phasenverschiebung $\vartheta = 0$ ist. Das heißt also: bei großen Konzentrationen überwiegt der Einfluß der Diffusion, bei kleinen der der Doppelschichtenkapazität, weil im letzteren Falle die zum Aufladen der Doppelschicht erforderliche Elektrizitätsmenge groß ist im Vergleich zu der für die Konzentrationsänderung notwendigen. Mit der Änderung der Konzentration müssen wir also von einem Grenzfall zum anderen gelangen können. Dies fand sich experimentell bestätigt; wurde an Quecksilberelektroden in Lösungen verschiedener Quecksilbersalze durch eine gleichzeitige Gleichstrompolarisation die Konzentration mehr und mehr verkleinert, so wurde die Kapazität mehr und mehr von der Frequenz des Wechselstromes unabhängig und bald ganz konstant. Dieser Endwert entspricht also der Doppelschichtenkapazität. Bei Platinelektroden liegen die Verhältnisse analog. Bei starker Wasserstoffbeladung, also großem Einfluß der Diffusionen, fand in der Tat Schönherr die Warburgschen Gesetze bestätigt. Bei geringer Beladung ist die Kapazität unabhängig von der Frequenz und die Phasenverschiebung nähert sich der Null.

In Lösungen von Quecksilberrhodanid änderte sich die Kapazität mit der Frequenz stärker als der Quadratwurzel aus ihr umgekehrt proportional, und die Phasenverschiebung war größer als 45^0. Es lag nahe, dies als durch eine endliche Zerfallsgeschwindigkeit der komplexen Ionen bedingt anzusehen, ein Einfluß, der oben bei der Theorie der Stromspannungskurven schon erörtert wurde. Nehmen wir an, daß wegen der großen Konzentration der komplexen Ionen der Einfluß der Diffusion neben dem der Reaktionsgeschwindigkeit für hinreichend schnelle Schwingungen nicht in Betracht kommt, so ist also die Stromstärke lediglich durch die Reaktionsgeschwindigkeit bedingt, und wir haben die entsprechende Formel, wie sie Haber für die Reduktionspolarisation aufstellte, nämlich

$$-\frac{dc}{dt} = \nu i = kcc' - k'c'',$$

nur daß wir hier jetzt statt des Gleichstromes den Wechselstrom betrachten. Die Rechnung zeigt, daß hier die Kapazität umgekehrt proportional der ersten Potenz der Schwingungszahl und die Phasenverschiebung gleich 90^0 sein muß. Schon früher hatte M. Wien an stark mit Wasserstoff beladenen Palladiumelektroden diese Gesetze gefunden. Nimmt man an, daß im Palladium die Reaktion $H_2 = 2H$ eine endliche Geschwindigkeit besitzt, so finden diese Resultate hiermit ihre theoretische Deutung. Bei den Quecksilberelektroden wurde dieser Grenzfall nicht völlig erreicht, sondern der Einfluß der Diffusion machte sich noch bemerkbar. Offenbar liegen hier bei der Wechselstrompolarisation die Bedingungen für die Messung von Ionenreaktionsgeschwindigkeiten günstiger als bei der Aufnahme der Stromspannungskurven. Denn einmal kann man durch starke Verminderung der Stromdichte, vor allem aber durch Erhöhung der Frequenz den Einfluß der Diffusion viel stärker zurückdrängen.

Man mißt diese Kapazitäten in der Wheatstoneschen Brückenkombination entweder nach M. Wien durch Kompensation mit einer variablen Selbstinduktion im selben Brückenzweige und unter Verwendung eines Resonanzinstrumentes oder nach Nernst-Gordon durch Vergleiche mit einer Kondensatorkapazität im zweiten Zweige mittels eines gewöhnlichen Telephons. Soll die Initialkapazität nicht überschritten werden, so muß die Stromstärke sehr schwach sein, um so schwächer, je größer die Konzentration ist.

Außer den Faktoren, die die Gleichstrompolarisation bedingen, haben wir hier bei der Wechselstrompolarisation also noch einen neuen, die Doppelschichtenkapazität, kennen gelernt. Daß sie bei der Gleichstrompolarisation nicht in Betracht kommt, liegt daran, daß dort die zeitlichen Änderungen der Polarisation zu klein sind, um ihren damit proportionalen Einfluß zur Geltung kommen zu lassen; der große Vorzug der Wechselstrompolarisation in dieser Hinsicht besteht eben darin, durch Änderung der Frequenz den Einfluß der Zeit bequem der Messung zugänglich zu machen.

Die Initialkapazität war ja dadurch definiert,

daß wir uns in der Reihenentwicklung für den Logarithmus der Konzentration auf das erste Glied beschränkten. Lassen wir diese Beschränkung fallen, so ergibt sich, wie Gundry 1905 im Göttinger Institut für Physikalische Chemie zeigte, eine Gleichstrompolarisation als Folge der Wechselstrompolarisation. Diese ist darin begründet, daß eine Verminderung der Ionenkonzentration eine größere Veränderung der E.M.K. veranlaßt, als die gleiche Konzentrationsvermehrung, was in der Asymmetrie der Logarithmusfunktion begründet ist. Diese Asymmetrie ist um so stärker, je kleiner die Anfangskonzentration ist. So kommt ein Effekt zustande, der einer Verdünnung des Salzes an der Elektrode gleichwertig ist, obwohl die mittlere Konzentration in Wirklichkeit unverändert bleibt. Die Theorie ist sehr einfach, für den Gleichstrom gilt

$$J = \frac{1}{WT}\int_0^T E\,dt,$$

worin E die wie bisher berechnete Wechselstrompolarisation, T die Schwingungsdauer des Wechselstromes bedeutet, nur daß hier die bisherige Beschränkung auf das erste Glied in der Reihenentwicklung des Logarithmus fallen gelassen werden muß. Als Hauptresultat ergab sich im Falle der Diffusionspolarisation

$$\frac{mJ}{i^2} = \text{const},$$

worin J der Gleichstrom, i den Wechselstrom bedeutet. An Quecksilberelektroden in zyankalischer $HgCN$-Lösung ließ sich das Gesetz bei hohen Frequenzen und schwachen Wechselströmen bestätigen. An Hg-Elektroden in verdünnter H_2SO_4, gesättigt mit Hg_2SO_4, macht sich ein zweiter Effekt sehr störend bemerkbar, der sich dahin deuten läßt, daß die kathodische Stromkomponente teilweise nicht durch Hg-Ionen, sondern durch H-Ionen überführt wird. An Platinelektroden zeigte sich bei starker Gasbeladung der Satz $\frac{J}{i_2} = \text{const}$ einigermaßen erfüllt, jedoch war der Gleichstromeffekt von der Frequenz nahezu unabhängig. Würde die Geschwindigkeit des Zerfalles $H_2 = 2H$ die Polarisation bedingen, so wäre dieses Resultat theoretisch zu erwarten. Diese Umwandlung von Wechsel- in Gleichstrompolarisation hat bekanntlich in dem Schlömilch-Kohärer für die drahtlose Telegraphie praktische Bedeutung gewonnen. In der vorliegenden Theorie dürfte eine exakte Inangriffnahme des Problems gegeben sein, auf die hier um so mehr hinzuweisen ist als sie in der Literatur über den Schlömilch-Kohärer bisher unbemerkt geblieben zu sein scheint.

Größeres allgemeines Interesse besitzt wohl das umgekehrte Problem: Wird es möglich sein, durch Gleichstrompolarisation Wechselstrompolarisation hervorzurufen, oder mit anderen Worten, galvanische Zellen zu elektrischen Eigenschwingungen anzuregen?

Die Auffassung einer polarisierten Elektrode als einer Kapazität legt diese Frage nahe, die mannigfache Ähnlichkeit mit einer Kondensatorkapazität scheint sie zu bejahen, die vielfachen Abweichungen von dem normalen Verhalten eines Kondensators lassen begründete Bedenken an dieser Möglichkeit aufsteigen. Schon die Tatsache, daß die Kapazität eine Funktion der Schwingungszahl ist, läßt die Frage nach der Frequenz der Eigenschwingungen, die doch wieder durch die Kapazität bedingt ist, kompliziert erscheinen. Die Verhältnisse liegen nun, wie ich in einer eingehenden Theorie zeigen konnte, folgendermaßen. Ziehen wir das gleichzeitige Vorhandensein von Diffusions- und Doppelschichtenkapazität in Betracht, so haben wir für $x = 0$ dieselbe Grenzbedingung wie die oben für Wechselstrom abgeleitete, nämlich

$$\nu J = k\frac{dc}{dx} + C\frac{dE}{dt} = k\frac{dc}{dx} - \frac{CRT}{c_0}\frac{dc}{dt},$$

nur daß hier eben J als Funktion der Zeit bestimmt werden muß. Hierzu ist noch eine weitere Gleichung erforderlich, die wir auf folgendem Wege erhalten. Es können offenbar elektrische Schwingungen nur zustande kommen, wenn eine hinreichend große Selbstinduktion im Schwingungskreise vorhanden ist. Nach einem bekannten Satze muß nun in dem Kreise in jedem Moment die Summe aller elektromotorischen Kräfte gleich Null sein, diese sind aber, wenn wir den Widerstand der Zelle als sehr klein vernachlässigen, einerseits die durch die Selbstinduktion, andererseits die durch die Polarisation bedingte; es muß also sein

$$L\frac{dJ}{dt} - RT\frac{c'}{c_0} = 0,$$

worin

$$\frac{c'}{c_0} = \frac{c - c_0}{c_0}$$

als erstes Glied in der Reihe für $\ln\frac{c}{c_0}$ gesetzt ist. Das Hinzukommen dieser Gleichung genügt, um das Problem eindeutig zu definieren. Kombinieren wir die letzte Gleichung mit der vorhergehenden, so ergibt sich

$$\frac{d^2c'}{dt^2} - a\frac{d}{dt}\left(\frac{dc'}{dx}\right) + bc' = 0,$$

worin a und b Konstanten bedeuten.

Diese als Grenzbedingung der Diffusionsgleichung für $x = 0$ auftretende Gleichung ist nahe verwandt mit der bekannten Gleichung für die gewöhnlichen elektrischen Schwingungen. An

Stelle des ersten Differentialquotienten $\frac{dc'}{dt}$ steht aber $\frac{d}{dt}\left(\frac{dc'}{dx}\right)$. Wir haben also hier eine interessante Kombination der Schwingungsgleichung mit der Diffusionsgleichung. Die mathematische Diskussion ergibt folgendes: Falls der Einfluß der Diffusion gegenüber dem der Doppelschichtenbildung überwiegt, also bei großer Konzentration haben wir, wie das ja auch plausibel, stets eine aperiodische Entladung. Umgekehrt: Überwiegt der Einfluß der Doppelschichtenkapazität in starkem Maße, so bekommen wir einfach die Schwingungsgleichung der gewöhnlichen elektrischen Schwingungen, worin die Doppelschichtenkapazität als Kondensatorkapazität fungiert. Dies ist bei sehr geringen Konzentrationen der Fall. Kommt bei mittleren Konzentrationen der Einfluß von Diffusion und Doppelschichtenbildung gleichzeitig zur Wirkung, so geht bei einer bestimmten Konzentration die aperiodische in die periodische Entladung über. Dieser Übergang ist an die Bedingung gebunden

$$\frac{4^4}{k^2 LC} = 3^3 \left(\frac{c_0}{\nu RTC}\right)^4.$$

Diese Gleichung entspricht also der bei den normalen elektrischen Schwingungen geltenden $w = 2\sqrt{\frac{L}{C}}$, welche hier den Übergang von periodischer in aperiodischer Entladung in der Abhängigkeit vom Widerstande des Schließungskreises definiert. Beide Fälle unterscheiden sich ferner darin, wie Theorie und Experiment zeigen, daß die durch den Widerstand gedämpfte Kondensatorschwingung symmetrisch (siehe Fig. 4),

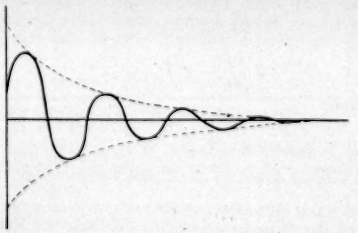


Fig. 4.

dagegen die durch Diffusion gedämpfte Schwingung einer Zelle asymmetrisch gedämpft ist (Fig. 5). Ein sehr interessanter Unterschied zeigt sich in dem Einfluß der Selbstinduktion. Bei den Kondensatorschwingungen können wir die dämpfende Wirkung des Widerstandes durch Vergrößern der Selbstinduktion kompensieren und wieder Periodizität herbeiführen. Soweit die

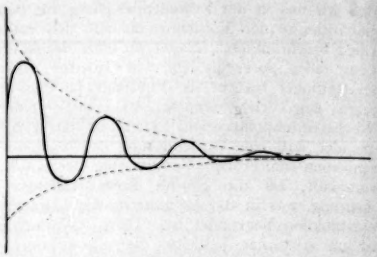
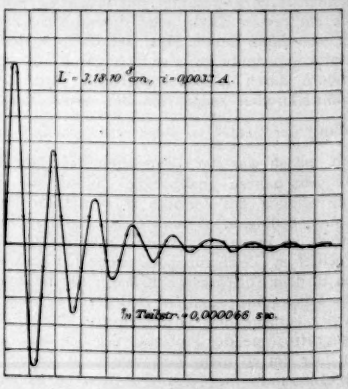


Fig. 5.

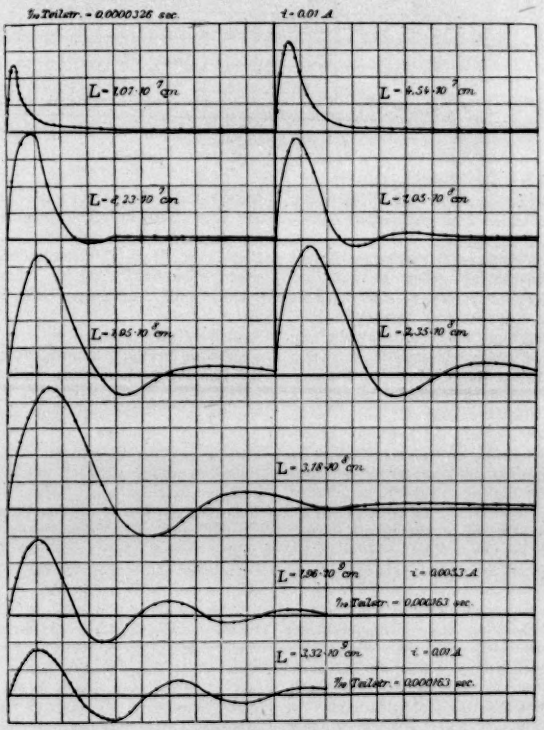
Dämpfung durch Widerstand in den Zellen gegenüber der durch Diffusion verschwindet, ergibt sich hier, wie die Theorie zeigt, das Umgekehrte: die Dämpfung ist um so größer, aperiodische Entladung tritt um so leichter ein, je größer die Selbstinduktion ist. Dies Paradoxon klärt sich leicht auf: je größer die Selbstinduktion, um so langsamer die Schwingungen, je langsamer die Schwingungen, um so stärker der dämpfende Einfluß der Diffusion. Die Entladung einer Zelle in der Abhängigkeit von der Selbstinduktion bietet also folgendes Bild: Bei kleiner Selbstinduktion aperiodischer Entladung treten, wegen der dämpfenden Wirkung des Widerstandes, mit wachsender Selbstinduktion Schwingungen auf, die bei weiterer Steigerung der Selbstinduktion infolge des wachsenden Einflusses der Diffusion mehr und mehr gedämpft erscheinen. Diese Ergebnisse der Theorie ließen sich in weitestem Maße experimentell verifizieren.



L = Selbstinduktion.

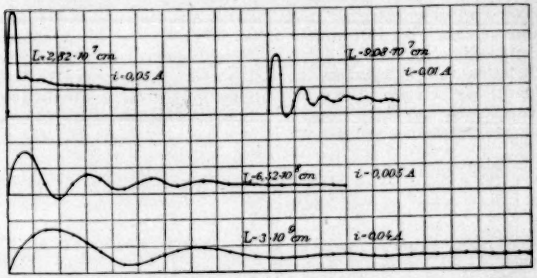
Fig. 6.

Die Elektroden wurden durch einen Induktionsstoß geladen und die Entladungskurve mit Hilfe eines Pendelunterbrechers nach der Helmholtzschen Methode aufgenommen. An Platinelektroden ließen sich bis zu 14 Schwingungen verfolgen (siehe Fig. 6), die Frequenz bis etwa 50000 Schwingungen pro Sekunde steigern. Zwischen 2000 bis 5000 Schwingungen pro Sekunde ergab sich eine fast absolut konstante Kapazität von 9 Mikrofarad/qcm für Platinelektroden, für *Pd*-Elektroden zu etwa 8 Mikrofarad. An *Hg*-Elektroden in *HgS*-Lösung ließ sich der Übergang von aperiodischer in periodischer Entladung mit wachsender Selbstinduktion gut nachweisen (siehe Fig. 7), die bei weiterer Steigerung der Selbstinduktion wieder zu erwartende Zunahme der Dämpfung wurde an Platinelektroden in einer geeigneten Lösung aufgefunden (Fig. 8). Durch steigende Wasserstoffbeladung ließ sich bei *Pd*-Elektroden die periodische in die aperiodische Entladung überführen. Bemerkt sei noch, daß die angewandte Untersuchungsmethode mittels des Pendelunterbrechers für die Auffindung dieser Schwingungen von wesentlicher Bedeutung war, denn nur sie scheint bisher die Anwendung so schwacher Polarisation zu gestatten, daß überhaupt Schwingungen auftreten können. Eine geringe Steigerung des polarisierenden Stromstoßes führt zur Aperiodizität, da durch die größeren Konzentrationsdifferenzen der Einfluß der Diffusion wieder überwiegend ins Gewicht fällt; die Tatsache, daß mit Ansteigen der Stärke des polarisierenden Stromes der Einfluß der Diffusion gegenüber anderen Faktoren mehr



L = Selbstinduktion.

Fig. 7.



L = Selbstinduktion.

Fig. 8.

und mehr hervortritt, verdient mehr Beachtung als sie bisher in vielen Untersuchungen gefunden hat.

In dieser Möglichkeit elektrischer Eigenschwingungen polarisierter Zellen ist wohl der bisher überzeugendste Nachweis der Existenz der Helmholtz-Nernstschen Doppelschichten zu erblicken; allerdings hat Warburg die von der Frequenz unabhängige Polarisationskapazität im Falle des Platins durch eine Art Kondensation der Gase auf der Oberfläche zu erklären gesucht, die ja auch kondensatorähnlich wirken würde. Allein uns scheint die Doppelschichtentheorie begründeter, da sie nicht auf einer besonderen Annahme beruht, sie ferner die oben geschilderte Abhängigkeit von der Konzentration voraussehen läßt und für sie außerdem noch die annähernde Gleichheit der gefundenen Kapazität spricht, die sich bei Quecksilber zu etwa 7, bei Palladium zu 8 und bei Platin zu 9 Mikrofarad ergeben hat.

Die Polarisationserscheinungen sind also in verschiedenster Richtung und in mannigfacher Weise aufgeklärt. Daß trotzdem noch manches näher zu untersuchen ist, wollen wir uns nicht verhehlen. Die Vorgänge an den Platinelektroden bedürfen noch näherer Erklärung. Vor allem aber bleibt das noch keineswegs völlig gelöste Rätsel der Passivität, bei dem, abgesehen davon, ob wir eine Oxydschicht annehmen oder nicht, die Reaktionsgeschwindigkeit eine wesentliche Rolle zu spielen scheint. Als wesentliches Moment ist hier auch zu beachten, daß die Nernstsche Formel

$$E = RT \ln \frac{P}{p},$$

ganz abgesehen von der Gültigkeit des Boyle-Mariotteschen Gesetzes für die Ionen hier nicht mehr allgemein gilt, da der Übergang des Stromes von der Lösung zur Elektrode entweder durch Abscheidung der Ionen oder durch Änderung der Wertigkeit derselben zustande kommt; ob das eine oder das andere geschieht, wird vor allem eine Frage der Reaktionsgeschwindigkeit sein. Über diese Art der Polarisation müssen wir die volle Aufklärung von der Zukunft erwarten.

Ich möchte nicht schließen, ohne auf die Bedeutung der Polarisationsphänomene für andere Erscheinungsgebiete kurz hinzuweisen. Abgesehen von verschiedenartigen praktischen Anwendungen sind sie neuerdings durch die Nernstsche Theorie der elektrischen Nervenreizung für die Physiologie von großer Bedeutung geworden. Danach erscheint die Nervenreizung durch Wechselströme einfach als ein Polarisationsvorgang an den Wänden der Zellen, so daß sich die Abhängigkeit des Schwellenwertes der Reizung von der Frequenz exakt berechnen ließ: Der Strom, der eben noch empfunden wird, steigt der Quadratwurzel aus der Frequenz proportional an. Dürften wir annehmen, daß nicht nur die elektrische, sondern auch jede andere Nervenreizung Konzentrationsunterschiede zur Voraussetzung hat, so hätten wir das Nachlassen jedes Reizes, das Abklingen eines Schmerzes als bedingt anzusehen durch dasselbe Diffusionsgesetz, das die Polarisationserscheinungen überwiegend beherrscht.

(Eingegangen 23. Juli 1910.)

Weiterhin gaben ausführliche zusammenfassende Berichte M. Bodenstein (Hannover) über „Die neuere Entwicklung der speziellen anorganischen Elektrochemie", K. Elbs (Gießen) über „Die neuere Entwicklung der speziellen organischen Elektrochemie" und Stähler (Berlin) „Über elektroanalytische Schnellmethoden"; der mehr chemisch interessierende Inhalt dieser Referate zeigt deutlich

daß die Elektrochemie in ihrer Anwendung auf chemische und technisch-chemische Prozesse immer weiteren Boden gewinnt.

Es folgt dann die große Reihe der weiteren Mitteilungen, die in den zwei Verhandlungstagen nur mit Mühe bewältigt werden konnte; von ihnen seien folgende ausführlich wiedergegeben:

E. Gehrcke (Charlottenburg), Strahlen der positiven Elektrizität.

Der Vortragende demonstriert eine Anzahl von der Firma R. Götze-Leipzig zur Verfügung gestellter Vakuumröhren, in denen positive Strahlen entstehen, und zwar werden u. a. Kanalstrahlen, Anodenstrahlen von Salzanoden und Striktionsanodenstrahlen gezeigt; letztere entstehen in geeigneten Röhren, die ein Gemisch eines Gases wie Wasserstoff, Helium und dergl. mit Dämpfen von Jod, Brom, Chlor enthalten. Die Haupteigenschaften dieser Strahlen werden kurz besprochen, sodann wird das Vorkommen positiver Strahlen in der Natur, in erster Linie auf der Sonne, erörtert.

Die Sonne stellt bekanntlich einen im Vakuum befindlichen glühenden Körper vor. Daß die Sonne sehr heiß ist, braucht nicht näher begründet zu werden, daß die Dichtigkeit der Materie in geringer Entfernung von der Photosphäre der Sonne bereits sehr gering sein muß, ist aus verschiedenen Umständen zu schließen. So hat man z. B. den Durchgang von Kometen durch die Sonnenatmosphäre bis zu wenigen Minuten Abstand von der Photosphäre beobachtet, ohne daß die Kometen dabei die geringste merkbare Störung erlitten hätten; die Geschwindigkeit der selbst aus sehr feiner Materie bestehenden Kometen betrug bei diesem Durchfahren der Sonnenkorona zuweilen mehrere hundert Kilometer pro Sekunde.

Wir werden uns also unsere Sonne als hocherhitzten glühenden Körper in einer Gasatmosphäre von sehr hoher Verdünnung vorstellen. Hieraus aber folgt, daß von der Sonne Kathodenstrahlen ausgehen müssen. Denn jeder im Vakuum glühende Körper sendet Elektronen aus. Bereits Goldstein[1]) hat im Jahre 1881 das Austreten von Kathodenstrahlen aus der Sonne behauptet. Vielleicht sind die bei totalen Sonnenfinsternissen beobachteten Koronastrahlen, die sich oft in weite, ein Vielfaches des Sonnendurchmessers betragende Entfernungen von der Sonne ausdehnen, solche negative Elektronenstrahlen. Auch Arrhenius[2]) nimmt an, daß die Koronastrahlen negative Ladungen transportieren, für die treibende Kraft der ausgeschleuderten Teilchen hält er indessen den Strahlungsdruck.

Als weitere Konsequenz von obiger Anschauung über die Konstitution der Sonne ergibt sich, daß entsprechend dem Verlust an negativer Elektrizität die Sonne eine positive Aufladung[1]) erhalten muß. Hiernach ist zu erwarten, daß bei geeigneten Verhältnissen auch positive Strahlen von der Sonne ausgesandt werden können. Pringsheim[2]) weist in einem soeben erschienenen Buche über die Sonne darauf hin, daß möglicherweise die großen und schnell wechselnden Geschwindigkeiten der Protuberanzen durch ein elektrisches Kraftfeld erklärt werden können, indem positive Ionen durch dieses Feld eine Beschleunigung erhalten. Die Protuberanzen wären hiernach nichts anderes als positive Strahlen nach Art der Kanal- und Anodenstrahlen. In der Tat sind die Geschwindigkeiten der eruptiven Protuberanzen von derselben Größenordnung wie diejenigen der in Geißlerschen Röhren erzeugten positiven Strahlen und betragen oft Hunderte von Kilometern pro Sekunde. In den Spektren der Protuberanzen beobachtet man hauptsächlich Wasserstoff-, Helium-, Calciumlinien, zuweilen auch Strontium-, Magnesium-, Barium-, Natrium-, Eisenlinien und andere, seltener auftretende Linien anderer Stoffe. Alle diese Körper sind, wie wir wissen, leicht imstande, bei genügendem Verdünnungsgrad und ausreichendem Potentialgefälle Kanal- und Anodenstrahlen zu erzeugen. Aber es lassen sich noch eine ganze Reihe weiterer Gründe anführen, die die Parallele zwischen den eruptiven Protuberanzen der Sonne und den positiven Strahlen in Geißlerschen Röhren nahe legen. Das in den Protuberanzen auftretende Wasserstoffspekrum besteht z. B. nur aus den von der Serie $H_\alpha, H_\beta, H_\gamma \ldots$ gebildeten Linien, also aus genau denselben Linien, welche auch Wasserstoffkanalstrahlen aussenden; die Calciumlinien H und K der Protuberanzen treten nach Reichenheim[3]) besonders stark im Spektrum von Calciumanodenstrahlen auf, während andererseits eine große Anzahl von Calciumlinien, die auf andere Weise, z. B. im elektrischen Lichtbogen, erzeugt werden können, sowohl im Spektrum der Protuberanzen wie in demjenigen der Anodenstrahlen fehlen. — Wenn eine Protuberanz von der Sonne ausging, so pflegt an der Ursprungsstelle derselben ein dunkler Fleck, ein Sonnenfleck, auf-

1) E. Goldstein, Wied. Ann. 12, 266, 1881.
2) S. Arrhenius, Das Werden der Welten, S. 100, Leipzig 1908.

1) S. Arrhenius, Das Werden der Welten, S. 100, Leipzig 1908.
2) E. Pringsheim, Physik der Sonne. Leipzig 1910, S. 225 ff.
3) Veröffentlichung erscheint demnächst in den Annalen der Physik.

zutreten. Hale hat aus seiner Entdeckung des Zeeman-Effekts auf der Sonne und aus dem Rotationssinn der wirbelartigen Sonnenflecke geschlossen, daß die Sonnenflecke negativ geladen sein müssen. Dieses Ergebnis ist auf Grund unserer Theorie der Protuberanzen sehr verständlich, da ja nach Abgabe der positiv geladenen Protuberanz ein Mangel an positiver Ladung an der Ausgangsstelle, also eine negative Ladung auftreten muß. Ein Sonnenfleck stellt hiernach eine lokale Kathode auf der Sonne dar, und diese wird ihrerseits Kathodenstrahlen aussenden: in der Tat hat Perrine[1]) gelegentlich einer Sonnenfinsternis im Jahre 1901 eine Koronaaufnahme gemacht, die nur einen einzigen Koronastrahl zeigte, und dieser nahm seinen Ausgangspunkt von dem einzigen Sonnenfleck, der überhaupt zu sehen war und der gerade am Sonnenrand stand.

Wenn unsere Sonne als eine im Vakuum befindliche glühende Anode aufzufassen ist, die unter geeigneten Verhältnissen Protuberanzen, d. h. Anodenstrahlen aussendet, so kann andererseits die Sonne durch lokale Verarmung an positiver Ladung infolge der Emission solcher Strahlen an den Orten der Sonnenflecke zu einer Kathode werden und Kathodenstrahlen (Wehnelt-Strahlen) aussenden. Daß diese Kathodenstrahlen, die wir in den Koronastrahlen bei Sonnenfinsternissen besonders schön wahrnehmen, sich in viel größere Entfernungen erstrecken als die positiven Protuberanzen, erklärt sich sehr einfach durch den Unterschied der Größe der negativen und positiven Teilchen: die Reichweite der Elektronen ist viel größer als diejenige der Ionenstrahlen. Aber auch unter den verschiedenen Protuberanzen werden diejenigen die größten sein müssen, welche aus den kleinsten Teilchen bestehen, also die Wasserstoff- und Heliumprotuberanzen. Der Reichweite der positiven Strahlen sollte eine Reichweite der Protuberanzen entsprechen; vielleicht ergibt sich unter diesem Gesichtspunkt eine Deutung der bisher aufgestellten Abhängigkeiten der Höhe der verschiedenen Elemente auf der Sonne in ihrer Abhängigkeit vom Atomgewicht.

Die auf der Sonnenoberfläche auftretenden Leuchterscheinungen sind hiernach nichts anderes, als elektrische Phänomene, vergleichbar den Gewittern auf der Erde. Entsprechend dem hohen Druck der Atmosphäre auf der Erdoberfläche findet der Ausgleich der elektrischen Spannungen hier in Form von Funken und Büschelentladungen statt; auf der Sonne dagegen, wo der Druck oberhalb der Photosphäre sehr klein sein muß, werden wir Glimmentladung mit den sie begleitenden positiven und negativen Strahlen erwarten dürfen.

Daß die Fixsterne, soweit sie sich in einem ähnlichen Zustand wie die Sonne befinden, ebenfalls positive und negative Strahlen aussenden, ist nach dem Obigen zu erwarten.

(Eingegangen 19. Mai 1910.)

1) Vgl. Pringsheim, l. c., S. 312.

O. Reichenheim (Charlottenburg), Das magnetische Spektrum und das Dopplerspektrum der Kanalstrahlen. (Nach gemeinsamen Versuchen mit E. Gehrcke.)

W. Wien[1]) und späterhin J. J. Thomson[2]) fanden, daß in den Wasserstoffkanalstrahlen zwei Arten positiv geladener Teilchen enthalten sind: für die einen ist $e/m = 10^4$, für die anderen $= 5 \cdot 10^3$. Thomson schließt hieraus, daß die ersteren Teilchen Wasserstoffatome, die zweiten Wasserstoffmoleküle mit je einer Elementarladung sind. Die Geschwindigkeiten dieser Wasserstoffatom- und Wasserstoffmolekülstrahlen sind verschieden, und zwar ist die der Atomstrahlen größer als die der Molekülstrahlen. Thomson fand diese beiden Arten von Wasserstoffstrahlen in allen von ihm untersuchten Gasen wieder; nur im Helium trat noch eine dritte Strahlenart auf, deren e/m sich zu $2{,}5 \cdot 10^3$ ergab und die somit dem einwertigen Heliumion entsprechen würde.

Dieses Ergebnis, das im wesentlichen mit älteren Versuchen W. Wiens im Einklang ist, ist unter anderem dadurch bemerkenswert, daß die Ionen anderer Gase, wie Sauerstoff, Stickstoff usw., in den Kanalstrahlen dieser Stoffe offenbar nicht leicht zu beobachten sind; J. J. Thomson gibt an, daß er nach solchen Ionen gesucht habe, ohne sie indes finden zu können; er vertritt die Anschauung, daß die Sauerstoff- und Stickstoffkanalstrahlen eine Umwandlung in Wasserstoff erfahren. Dagegen fand W. Wien[3]) im Sauerstoff Werte für e/m, die kleiner waren als die Werte der Wasserstoffionen und die das Vorhandensein von Sauerstoffionen annehmen lassen; in einer neueren, während der Drucklegung unserer Mitteilung erschienenen Veröffentlichung bestätigt W. Wien[4]) diese Beobachtung.

Wir haben versucht, die Anordnungen zur Beobachtung der Strahlen günstiger zu gestalten und sind dabei nach folgenden Gesichtspunkten verfahren: Da die Strahlen von großer Masse eine kurze Flugweite[5]) haben, ist die Entfernung

1) W. Wien, Ann. d. Phys. (4) **8**, 263, 1902; (4) **5**, 431, 1901.
2) J. J. Thomson, Phil. Mag. (6) **13**, 573, 624, 1907.
3) W. Wien, Ann. d. Phys. (4) **8**, 660, 1902.
4) W. Wien, diese Zeitschr. **11**, 377, 1910.
5) Vgl. P. Ewers, Wied. Ann. **69**, 167, 1899; Jahrb. d. Radioakt. u. Elektron. **3**, 309, 1906.

zwischen Fluoreszenzschirm und Kathode möglichst zu verkürzen; da die Kanalstrahlen am leichtesten scharfe Fluoreszenzflecke erzeugen, wenn der Dunkelraum sich unbehindert von Glaswänden vor der Kathode ausbreiten kann und der Anode nicht zu nahe kommt, ist das Entladungsgefäß groß zu wählen; entsprechend der Umwandlungstheorie von W. Wien ist die magnetische Ablenkung durch ein möglichst kurzes Magnetfeld zu bewirken, wenn man scharfe Fluoreszenzflecke erhalten will; die Helligkeit der Fluoreszenzflecke wird dadurch verstärkt werden, daß man den Fluoreszenzschirm möglichst nahe an das Magnetfeld heransetzt, da die Divergenz der einzelnen Strahlenbündel dann weniger schädlich ist.

Mit einer nach diesen Prinzipien hergestellten Röhre beobachteten wir außer den beiden, auch von Thomson näher untersuchten und von ihm dem Wasserstoff zugeschriebenen, ablenkbaren Fluoreszenzflecken in Luft und Sauerstoff noch einen dritten, weniger ablenkbaren Fluoreszenzfleck, der zwischen dem Fleck des neutralen, unabgelenkten Strahles und den beiden Wasserstoffflecken lag. Durch die Anwesenheit von Sauerstoff und Wasserdampf wurde die Helligkeit des neuen Fluoreszenzfleckes gesteigert, in Wasserstoff, Helium und Argon konnte er trotz großer Helligkeit der beiden anderen Flecke nicht gefunden werden.

In der Figur ist das Aussehen der Fluoreszenzflecke wiedergegeben. Man erkennt den neutralen, unabgelenkten Fleck o und

die im positiven Sinne abgelenkten Flecke 1, 2, 3. Die Ablenkungen derselben von o verhalten sich wie $1 : \frac{1}{1{,}4} : \frac{1}{4}$, also wie $1 : \frac{1}{\sqrt{2}} : \frac{1}{\sqrt{16}}$. Sofern man annehmen darf, daß die Ladungen der jedem Fleck entsprechenden, positiven Teilchen einander gleich sind und die Geschwindigkeiten durch ein und dieselbe beschleunigende Ursache (etwa den Kathodenfall) bewirkt werden, kommt man zu dem Schluß, daß sich die Massen der Teilchen wie 1 : 2 : 16 verhalten, d. h. wie 1 Atom Wasserstoff : 1 Molekül Wasserstoff : 1 Atom Sauerstoff. Dieses Ergebnis ist in völliger Übereinstimmung mit den Beobachtungen W. Wiens.

Das Intensitätsverhältnis der Fluoreszenzflecke ist Änderungen unterworfen, wenn man den Druck und die Entladungsbedingungen variiert. Im allgemeinen ist der dem H-Atomstrahl entsprechende Fluoreszenzfleck der hellste, zuweilen aber, besonders in reinem Wasserstoff, bei geringem Druck, ist der Fluoreszenzfleck des Molekülstrahles ebenso hell oder sogar heller als der des Atomstrahles. Wenn die Röhre soeben frisch mit feuchter Luft gefüllt war, pflegte der vermutlich vom Sauerstoff herrührende Fleck die größte Intensität zu besitzen. Mit der Zeit nahm seine Intensität aber stets ab, und nach stundenlanger Dauer des Versuches bei mehrmaliger Füllung mit reinem Wasserstoff war er gänzlich verschwunden.

Außer den genannten, magnetisch ablenkbaren Fluoreszenzflecken wurde gelegentlich noch ein Fleck beobachtet, dessen magnetische Ablenkbarkeit etwa $^1/_3$ derjenigen des dem Sauerstoff zugeschriebenen Fluoreszenzfleckes betrug. Es muß vorläufig dahingestellt bleiben, ob dieser Fleck etwa von Hg-Strahlen gebildet wurde.

In Helium beobachteten wir die schon von Thomson entdeckten drei ablenkbaren Fluoreszenzflecke, von denen er annimmt, daß sie von H, H_2 und He-Teilchen mit je einer Elementarladung erzeugt werden. In unserem Versuch war das Verhältnis der Ablenkungen der drei Flecke $= 1 : \frac{1}{1{,}4} : \frac{1}{2}$, also wie $1 : \frac{1}{\sqrt{2}} : \frac{1}{\sqrt{4}}$. Dies ist in völliger Übereinstimmung mit dem soeben erwähnten Schluß von Thomson.

In Argon und Stickstoff wurden die beiden Wasserstoffflecke beobachtet, die Realität eines dritten, dem Atom des Argons oder Stickstoffs entsprechenden Fluoreszenzfleckes können wir nicht mit Sicherheit behaupten.

Die, soweit die bisherigen Erfahrungen reichen, unwiderlegte Annahme, daß die mit einer einfachen Elementarladung beladenen Wasserstoffatom- und Wasserstoffmolekülstrahlen durch ein und dieselbe beschleunigende Ursache entstehen, die auch durch obige Messung gestützt wird, wird durch die Gleichung ausgedrückt:

$$^1/_2 \mu_H \cdot v_H^2 = {}^1/_2 \mu_{H_2} \cdot v_{H_2}^2,$$

wo μ die Massen, v die Geschwindigkeiten der H- bzw. H_2-Strahlen bedeuten. Hieraus folgt, da

$$2\,\mu_H = \mu_{H_2} \text{ ist,}$$

die Beziehung

$$v_H = \sqrt{2} \cdot v_{H_2}.$$

Diese letzte Gleichung wollen wir nun etwas näher ins Auge fassen. Nehmen wir an, von einem Wasserstoffstrahl mit den Teilchen H und H_2 der obigen Geschwindigkeit v_H und v_{H_2} werde eine Spektrallinie λ ausgesandt. Dann folgt, daß auch die Dopplereffekte (Starkeffekte)

$(\Delta\lambda)_H$ und $(\Delta\lambda)_{H_2}$ im Verhältnis $\sqrt{2}$ stehen müssen. Wenn wir also umgekehrt an Wasserstofflinien positiver Strahlen Dopplereffekte mit eigentümlicher Intensitätsverteilung wahrnehmen, deren Maxima sich wie $1:\sqrt{2}$ verhalten, so werden wir umgekehrt die Annahme machen können, daß die Träger dieser verschobenen Spektrallinien zu der Zeit, als sie beschleunigt wurden, Wasserstoffatome und Wasserstoffmoleküle waren. Damit haben wir dann die Möglichkeit, die von Paschen[1]) entdeckten beiden Maxima im Dopplerspektrum von Wasserstoffkanalstrahlen auf einfache Weise und in völliger Parallele zum magnetischen Spektrum zu erklären.

Die Versuche von Stark und Steubing[2]) und die neueren von Strasser[3]) sind mit unserer Erklärung im Einklang. Wenn man die Werte der Abszissen der beiden Maxima in der Intensitätsverteilung des Dopplerspektrums aus den Fig. 4 und 5 (S. 985 u. 986) bei Stark und Steubing, l. c. und Fig. 3 und 6 (S. 895 u. 898) bei Strasser entnimmt, so wird man etwa folgende Zahlenwerte für das Verhältnis $(\Delta\lambda)_H:(\Delta\lambda)_{H_2} = v_H/v_{H_2}$ finden: 1,50, 1,44, 1,45, 1,35. Dies ist aber wohl innerhalb der Versuchsfehler als mit dem Wert $\sqrt{2} = 1{,}41$ identisch anzusehen. — Auch für das Verhältnis v_{II}/v_I der Grenzgeschwindigkeiten der Dopplerstreifen fanden Stark und Steubing[4]) nahezu den Wert $\sqrt{2}$.

Die Parallele zwischen den durch die Ablenkungsversuche gefundenen magnetischen Spektren und dem Dopplerspektrum läßt sich noch weiter ziehen, wenn man die oben angeführten Beobachtungen über das Intensitätsverhältnis der Fluoreszenzflecke heranzieht. Wie Paschen gefunden hat, hängt die Intensitätsverteilung in der bewegten Linie von den Entladungsbedingungen ab, unter denen die Kanalstrahlen entstehen; die beiden, nach unserer Auffassung von einem Wasserstoffatom- und Wasserstoffmolekülstrahl herrührenden Maxima in der Intensitätskurve der verschobenen Linie sind je nach dem im Entladungsraume herrschenden Druck und der Größe des Kathodenfalles mehr oder weniger ausgeprägt, und auch das Intensitätsverhältnis der beiden Maxima ist Änderungen unterworfen. Ferner sind nach Strasser Verunreinigungen des Wasserstoffs von bedeutendem Einfluß. Dasselbe ist auch mit dem magnetischen Spektrum der Kanalstrahlen der Fall (vgl. oben).

Wir möchten hiernach also vermuten, daß die beiden Hauptmaxima des Dopplerspektrums von Wasserstoffkanalstrahlen dadurch zustande kommen, daß sowohl Wasserstoffatome wie -moleküle durch die gleiche beschleunigende Wirkung ihre Geschwindigkeit erhalten haben. Da andererseits durch Goldstein und W. Wien festgestellt wurde, daß nicht die magnetisch ablenkbaren, sondern vielmehr die unablenkbaren Strahlen Licht aussenden, so bleibt nur übrig, weiter zu folgern, daß die leuchtenden Wasserstoffteilchen nach Empfang ihrer Geschwindigkeit ihre Ladung verloren haben müssen, wenn sie vorher eine Ladung gehabt haben sollten. Wenn man nicht annehmen will, daß Atome und Moleküle des Wasserstoffs dieselben Linien aussenden, so wird man hiernach weiter schließen müssen, daß die leuchtenden Teilchen außer der eventuellen Neutralisierung zum Teil noch eine Umwandlung im Sinne eines Zerfalls oder einer Vereinigung erlitten haben.

Die Frage, ob das Licht der Kanalstrahlen von neutralen oder geladenen Teilchen ausgesandt wird, wird hierdurch nicht entschieden. Denn es bleibt unbestimmt, ob in dem unablenkbaren Strahle der Leuchtprozeß durch eine erneute Ionisation bedingt ist oder nicht.

(Eingegangen 19. Mai 1910.)

Ferner trug vor A. Coehn (Göttingen), „Über osmotische Untersuchungen". Der Vortragende hat die früher von ihm aufgestellte Gesetzmäßigkeit, daß sich bei der Berührung zweier Stoffe der mit höherer Dielektrizitätskonstante stets positiv ladet, durch eingehende elektroendosmotische Untersuchungen in quantitativer Hinsicht jetzt dahin erweitert, daß diese Berührungspotentialdifferenz der Differenz der Dielektrizitätskonstanten der sich berührenden Körper proportional ist, so daß auf Grund dieser Beziehung unbekannte Dielektrizitätskonstanten vorausgesagt und bestimmt werden konnten. Die Ergebnisse dieser Arbeit dürften für eine künftige Theorie der Berührungselektrizität von weitgehender Bedeutung sein.

Tammann (Göttingen), „Über den Einfluß des Druckes auf das Leitvermögen der Flüssigkeiten".

In einer eingehenden Experimentaluntersuchung wurde der Einfluß des Druckes auf die verschiedenen für die Leitfähigkeit maßgebenden Faktoren, besonders die Ionenwirkung und den Dissoziationsgrad festgestellt und eine große Menge aufklärender Einzelheiten gewonnen, die in Kürze hier nicht wiederzugeben sind.

1) F. Paschen, Ann. d. Phys. (4) **23**, 247, 1907.
2) J. Stark u. W. Steubing, ebenda (4) **28**, 974, 1909.
3) B. Strasser, ebenda (4) **31**, 890, 1910.
4) Stark u. Steubing, l. c., 993.

F. Foerster (Dresden), Das Verhalten von Zinnanoden in Natronlauge.

Die Arbeit bringt sehr interessante Ergebnisse über das elektromotorische Verhalten mehrwertiger Metalle, besonders über den merkwürdigen Einfluß eines der Elektrode anliegenden porösen Überzugs auf die Wertigkeit, mit der das Metall in Lösung geht; die Resultate sind für die Erklärung der Passivität von wesentlicher Bedeutung.

H. W. Schmidt (Gießen), β-Strahlung und Atomgewicht.

Der Vortrag deckt sich inhaltlich mit den schon früher in dieser Zeitschrift (**10**, 929, 1909 und **11**, 262, 1910) erschienenen Mitteilungen.

Fr. Fichter (Basel), Über die Drechselsche Harnstoffsynthese.

Pip (Darmstadt), Zwei neue Laboratoriumsöfen für hohe Temperaturen.

Verf. hat zwei neue Öfen für Temperaturen über 1400° konstruiert: 1. einen Gebläseofen (innen Magnesia, Deckel Magnesit), 2. einen elektrischen Ofen, dessen Widerstandsmaterial aus Magnesia gemischt mit Kohlenstückchen besteht.

W. v. Bolton (Charlottenburg), Über die Wirkung des Quecksilberdampfes;

Hg-Dampf übt eine kohlenwasserstoffzersetzende Wirkung aus, z. T. unter Bildung kleinster Diamantkristalle.

W. Biltz (Clausthal), Der Assoziationszustand gelöster Kolloide.

Interessante Versuche über den allmählichen Übergang gewöhnlicher in kolloidale Lösungen organischer Farbstoffen.

W. A. Roth (Greifswald), Verbrennungen und Verwandlungswärmen organischer Substanzen.

O. Sackur (Breslau), Abnorme Molekulargewichte in geschmolzenen Salzen.

Max Reinganum (Freiburg), Zur Thermodynamik des Isopentans. (Nach der Dissertation von G. Vogel.)

Redner wies zunächst darauf hin, wie nützlich es wäre, wenn ein deutsches physikochemisches Institut eine Zeitlang seine Mittel Isothermenbestimmungen im Hinblick auf die Zustandsgleichung widmete. Zu den wenigen besser untersuchten Körpern gehört das Isopentan, für das einerseits die Isothermen von Herrn S. Young, andererseits auch kalorimetrische Bestimmungen von Herrn C. Dieterici vorliegen. Diese hat Herr G. Vogel noch in einigen wünschenswerten Punkten ergänzt. Der Hauptinhalt der Vogelschen Arbeit ist jedoch thermodynamisch-rechnerischer Art, indem er versucht hat, das ganze Material durch Formeln darzustellen. Im Mittelpunkt steht die wichtige thermodynamische Funktion $T\frac{\partial p}{\partial T} - p$ (T die absolute Temperatur, p der Druck), welche den Differentialquotient der Energie nach dem Volumen darstellt und ihrerseits noch eine Funktion zweier Variabeln, z. B. des Volumens v und der absoluten Temperatur, sein kann. Nach van der Waals ist sie gleich a/v^2, wo a eine Konstante ist. In Wirklichkeit ist $T\frac{\partial p}{\partial T} - p$ eine viel kompliziertere Abhängige des Volumens wie auch der Temperatur, deren Verlauf von dem Redner dargelegt wird. Die Darstellung von Herrn Vogel speziell für Isopentan ergibt:

$$\left(T\frac{\partial p}{\partial T} - p\right)v^2 = 3372\cdot 10^3 + \left. + 10^3\left[1216 + 75710\,\frac{0{,}166 - \varrho}{1 + 16820\,\varrho^9}\right]e^{-\frac{T^4}{23{,}48\cdot 10^8}}\right| \quad (1)$$

(rechts ist die Dichte ϱ statt des spezifischen Volumens v eingeführt).

Hieraus folgt als Ausdruck für den Energieinhalt U bei beliebigem Volumen und Temperatur (wenn man den Energieinhalt des verdünnten Gases wegläßt):

$$U = 3372\cdot 10^3\varrho + 10^3\left[1216\,\varrho + \left. + 75710\int_0^{\varrho}\frac{0{,}166 - \varrho}{1 + 16820\,\varrho^9}\,d\varrho\right]e^{-\frac{T^4}{23{,}48\cdot 10^8}}\right| \quad (2)$$

Mit dieser Gleichung kann man innerhalb der Messungsfehler alle rein kalorischen Größen des Isopentans darstellen: sämtliche inneren Ausdehnungswärmen, die inneren Verdampfungswärmen zwischen 0° und der kritischen Temperatur, den Verlauf der spezifischen Wärme c_v mit dem Volumen, den Unterschied der spezifischen Wärme im flüssigen und dampfförmigen Zustand.

Die Gleichung (2) steht der Form nach im Einklang mit den theoretischen Vorstellungen, die sich Redner schon vor 12 Jahren gebildet und einer Zustandsgleichung zugrunde gelegt hatte[1]). Damals wurde, um eine Zustandsgleichung zu erhalten, noch die Hypothese über das Verhältnis des Energieinhalts $\dot{U}$ zum Virial der molekularen Anziehungskräfte hinzugezogen, daß dasselbe stets $\frac{2}{3}$ ist. Diese Hypothese be-

1) Reinganum, Theorie und Aufstellung einer Zustandsgleichung. Dissertation, Göttingen 1899.

währte sich auch insofern, als sie auch aus der vom Redner zuerst eingeführten Vorstellung folgt, die altbekannten Molekularkräfte auf die Fernwirkung von auf den neutralen Molekülen befindlichen Bipolen mit Elektronenladungen zurückzuführen[1]). Es ist aber von Interesse, daß man auch ohne die genannte Hypothese durch einfache Integration aus Gleichung (1) eine Zustandsgleichung erhalten kann, ähnlich wie das W. Thomson, jedoch nur für den verdünnten Gaszustand, auf Grund der Resultate des sog. Wattepfropfenexperiments getan hat. Es folgt auf diese Weise die Zustandsgleichung

$$p + 3372 \cdot 10^3 \varrho^2 + \left[1216 \cdot 10^3 + \right. \\ \left. + 75710 \cdot 10^3 \frac{0{,}166 - \varrho}{1 + 16820 \varrho^9}\right] \varrho^2 T \int_{\frac{T}{T}}^{\infty} e^{-\frac{23{,}48 \cdot 10^9}{T^4}} \frac{dT}{T^2} = \frac{R}{M} T \cdot \varrho \cdot C(\varrho). \quad (3)$$

Die Integrationskonstante $C(\varrho)$, die noch eine Funktion der Dichte ist, lautet nach empirischer Bestimmung durch Herrn Vogel:

$$C(\varrho) = \frac{1 + 6{,}631 \varrho^{1{,}2}}{1 - 2{,}113 \varrho^{3{,}2}}. \quad (4)$$

Die Gleichung (3) ist wiederum in qualitativer Übereinstimmung mit meiner früheren Theorie, daß nämlich der Hauptgrund für die Abweichungen von der van der Waalsschen Theorie in der unvollkommenen Kompensation der Kräfte im Innern eines Gases oder Flüssigkeit und der Veränderlichkeit des Grades der Kompensation mit Volumen und Temperatur beruht. Von Interesse ist ferner, daß $C(\varrho)$ sich auch sehr angenähert in der Form entwickeln läßt, welche die „Volumkorrektion" nach den neueren Untersuchungen hierüber haben muß und zwar mit den richtigen Zahlenkoeffizienten. Für $T = 0$ geben die Gleichungen überall endliche Glieder, was erwarten läßt, daß sie sich auch auf sehr tiefe Temperaturen ausdehnen lassen. Die Arbeit von Herrn Vogel wird in der Zeitschrift für physikalische Chemie erscheinen[2]).

1) Diese Zeitschr. **2**, 241, 1900.
2) Unterdessen erschienen: Zeitschr. f. phys. Chem. **73**, 429, 1910.

F. Krüger (Danzig-Langfuhr), Theorie der elektrolytischen Dissoziation und Lösungstension.

Es wird die elektrolytische Dissoziation der Salze und die Lösungstension der Metalle in Beziehung gesetzt mit dem hohen Strahlungsinhalt der Lösungsmittel mit hoher Dielektrizitätskonstante; neben einer anschaulichen Deutung dieser Erscheinungen wird so eine theoretische Ableitung der vor allem von Walden gefundenen Gesetzmäßigkeiten gegeben. Da demnächst in dieser Zeitschrift ein eingehender Aufsatz hierüber erscheinen soll, mag hier auf diesen verwiesen werden.

K. Brand (Gießen), Über die elektrolytische Reduktion organischer Halogenverbindungen.

L. Wöhler (Karlsruhe), Eine neue Kolloiderscheinung in der Analyse.

K. Drucker (Leipzig), Oberflächeneinfluß bei der Bestimmung von Dampfdichten.

Der Einfluß von Absorption durch die Gefäßwände, der Dampfdichtebestimmungen störend beeinflussen kann, wurde klargestellt; hiernach ist z. B. das von Ramsay und Joung gefundene Minimum in der Dichte des gesättigten Essigsäuredampfes bei 150° durch Absorption vorgetäuscht.

Böttger (Leipzig), Zur elektroanalytischen Bestimmung von Anionen.

W. Nernst (Berlin), Lichtabsorption beim Klärungspunkt flüssiger Kristalle.

Vortragender untersucht die Abhängigkeit des Klärungspunktes anisotroper Flüssigkeiten von der Farbe, für rotes und blaues Licht ergab sich die gleiche Klärungstemperatur. Aus der hieraus folgenden Unstetigkeit des Klärungsvorgangs zieht der Autor theoretische Schlüsse, die ihn zu einer Modifikation der Boseschen Theorie führen. Die sich anschließende lebhafte Diskussion hatte das Ergebnis, daß wahrscheinlich die Aufklärung im Magnetfelde als experimentum crucis für oder gegen die Emulsionshypothese benutzt werden kann.

Matignon (Paris), Reaktion zwischen Gasen und festen Stoffen.

A. Sieverts (Leipzig), Über Lösungen von Gasen und Metallen.

G. Tammann (Göttingen), Über Polymorphismus.

Vortragender entwickelt das Zustandsdiagramm des Eises unter hohem Drucke.

W. A. Roth (Greifswald), Einfache Praktikumsversuche über Löslichkeit.

F. Krüger.

VORTRÄGE UND REDEN.

Längen- und Zeitmessung in der Relativitätstheorie.

Vortrag im Westpreußischen Bezirksverein des Vereins deutscher Ingenieure[1]).

Von H. v. Mangoldt.

Wir sind gewohnt, die Zeit nach Sekunden, Minuten, Stunden und Tagen zu rechnen. Dies hat eine gewisse Umständlichkeit unserer Zeitangaben zur Folge. Zur Abkürzung des Ausdrucks wollen wir uns jede Uhr, die bei unseren Überlegungen in Betracht zu ziehen ist, nicht in der gewöhnlichen Weise eingerichtet, sondern als einfaches Zählwerk ausgebildet denken, welches angibt, wie oft ein gewisser, immer unter den gleichen Umständen sich wiederholender Vorgang seit einem bestimmten, den Anfang der Zeitrechnung kennzeichnenden Ereignis abgelaufen ist. Demgemäß drücken wir die Zeitangabe einer bestimmten Uhr immer durch eine einzige Zahl aus, indem wir sagen, die Uhr zeige die Zeit 1, oder 2, oder t.

Im Raume denken wir uns ein rechtwinkliges Koordinatensystem $OXYZ$ mit Hilfe irgendwelcher materieller Körper festgelegt, die ihre gegenseitige Lage nicht zu ändern scheinen, z. B. mit Hilfe irgendwelcher gegen den Erdkörper festen Signale, oder mit Hilfe eines in der Erde oder in der Sonne festen Punktes und dreier anderen Punkte am unendlich fernen Fixsternhimmel, welche gegen die dort befindlichen Sternbilder fest bleiben. Dieses Koordinatensystem soll kurz das feste Koordinatensystem heißen.

Ferner denken wir uns über den ganzen unendlichen Raum sehr viele Signale verteilt, die gegen das feste System fest sind und genügend dicht beieinander liegen. Jedes dieser Signale möge drei Marken tragen, welche die Koordinaten xyz seines Standpunkts angeben, und außerdem eine Uhr. Wir nehmen an, daß alle diese Uhren von gleicher Beschaffenheit seien, und denken uns jede einzelne derselben zunächst ganz nach Willkür gestellt.

Nun müssen wir für unsere weiteren Betrachtungen vor allen Dingen gewisse Vorstellungen tilgen, an die wir uns von Jugend auf gewöhnt haben. Wir finden beispielsweise nichts dabei, zu sagen: Als am Morgen des 28. Dezember 1908 in Messina der die Stadt zerstörende Erdbebenstoß eintrat, zeigte die Uhr der Göttinger Erdbebenwarte 5 Uhr 20 Minuten. Aber, wenn wir uns genauer überlegen, was dieser Satz eigentlich besagen soll, so werden wir uns doch bald bewußt, daß da eine Schwierigkeit vorliegt. Es handelt sich um zwei Ereignisse an verschiedenen Orten: das Erdbeben in Messina und den Stand der Göttinger Uhr auf 5 Uhr 20 Minuten morgens. Beide werden als gleichzeitig bezeichnet. Was heißt das? Jedenfalls ist eine Erklärung hierfür notwendig. H. Minkowski[1]) sagt sehr treffend: „Gegenstand unserer Wahrnehmung sind immer nur Orte und Zeiten verbunden. Es hat niemand einen Ort anders bemerkt als zu einer Zeit, eine Zeit anders als an einem Orte". Der Sinn der Ausdrücke, zwei Ereignisse seien gleichzeitig, oder ein Ereignis sei früher oder später eingetreten als ein anderes, darf daher nur dann als unmittelbar aus der Erfahrung bekannt angesehen werden, wenn diese Ausdrücke sich auf Ereignisse am Orte einer und derselben Uhr beziehen. Aber, wenn wir die Begriffe „gleichzeitig", „früher" und „später" auf Ereignisse ausdehnen wollen, von denen das eine am Ort und mit Hilfe einer Uhr U_1 und das andere am Ort und mit Hilfe einer beim Eintritt dieses anderen Ereignisses nicht mit U_1 zusammenfallenden Uhr beobachtet worden ist, so bedarf es dafür besonderer Festsetzungen. Solche sollen im Laufe unserer Betrachtungen getroffen werden, aber vorläufig wollen wir in dem Fall, daß die Eintritte zweier Ereignisse an verschiedenen Orten mit Hilfe verschiedener jeweils an diesen Orten befindlichen Uhren beobachtet werden, überhaupt darauf verzichten, von Gleichzeitigkeit oder Ungleichzeitigkeit dieser Ereignisse zu reden. Wir wollen vielmehr ängstlich darauf bedacht sein, nur solche Zeitangaben zu machen, welche die Form haben: Als die und die Uhr die und die Zeit zeigte, ist am Orte dieser Uhr das und das passiert, oder umgekehrt: Als an dem und dem Orte das und das Ereignis eintrat, zeigte die dort befindliche Uhr die und die Zeit.

Besondere Vorsicht ist bei dem Gebrauch unbestimmter Zeitangaben, wie „einmal", „immer", „beständig" usw. geboten. Sie dürfen nur angewendet werden, wenn sie sich auf eine bestimmte Uhr und deren Ort beziehen.

Nun liefert uns die Erfahrung den Begriff eines beliebig weit ausgedehnten starren Körpers, der sich in bezug auf unser festes Koordinatensystem gleichförmig in der Richtung der x-Achse

1) Aus der Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure, S. 681, 1910.

1) H. Minkowski, Raum und Zeit, diese Zeitschr. **10**, 104, 1909: Jahresbericht der Deutschen Mathematiker-Vereinigung **18**, 1909.

fortbewegt. Wir sind gewohnt, diesen Begriff folgendermaßen zu erklären. Man sagt, ein starrer Körper führe in bezug auf ein rechtwinkliges Koordinatensystem $OXYZ$ eine gleichförmige Parallelbewegung in der Richtung der X-Achse aus, wenn ein mit ihm fest verbundenes rechtwinkliges Achsenkreuz, dessen Achsen einmal zu den Achsen OX, OY, OZ parallel waren, sich so bewegt, daß seine Achsen beständig zu OX, OY, OZ parallel bleiben und daß ihr Schnittpunkt eine Parallele zu der Achse OX gleichförmig durchläuft.

Aber diese Erklärung kann bei unseren gegenwärtigen Auffassungen noch nicht als ausreichend angesehen werden, wie man erkennt, wenn man sich den Sinn der in ihr vorkommenden Worte „einmal", „beständig" und „gleichförmig" vollständig klar zu machen sucht.

Schon der Begriff der gleichförmigen Parallelverschiebung eines starren Körpers erweist sich somit als keineswegs so einfach, wie wir zunächst zu glauben geneigt waren. Er birgt vielmehr allerhand Unklarheiten. Mag es sich nun auch bei deren Aufhellung und Überwindung mehr um stilistische als um sachliche Schwierigkeiten handeln, so muß ich doch bei der Frage, wie man auf unserem Standpunkte die gleichförmige Parallelverschiebung eines starren Körpers in Worten erklären könne, noch etwas verweilen. Lassen sie uns dabei von dem ausgehen, was die Erfahrung lehrt, und zunächst einmal feststellen, was wir im Fall der uns erfahrungsmäßig bekannten gleichförmigen Parallelverschiebung eines starren Körpers, also z. B. beim Vorbeifahren eines Eisenbahnzuges auf gerader Strecke oder eines Dampfers auf der ebenen Wasserfläche eines geraden Kanales tatsächlich beobachten! Zu diesem Zwecke wollen wir uns denken, daß sich drüben auf dem bewegten Körper mitreisende Beobachter befinden, welche die gleichen Fähigkeiten der Sinne und des Verstandes haben wie wir selbst, und mit denen wir uns verständigen können. Ferner denken wir uns in so vielen Punkten des bewegten Körpers, als es uns nützlich erscheint, Uhren angebracht, die mit dem bewegten Körper starr verbunden sind und, soweit wir zu erkennen vermögen, alle die gleiche Beschaffenheit haben.

Nun begebe sich ein Bewohner des bewegten Körpers an den Ort einer dieser Uhren und richte sein Augenmerk lediglich auf Teile des bewegten Körpers. Dann nimmt er keine Änderungen wahr. Er sieht nur den Zeiger seiner Uhr vorrücken, sonst passiert nichts. Und wenn er die Abstände zwischen seinem Standpunkt und beliebig vielen anderen Punkten des bewegten Körpers und die Abstände dieser Punkte voneinander und die Winkel zwischen den die erwähnten Punkte verbindenden Geraden mißt, dann zu seinem Ausgangspunkt zurückkehrt und, nachdem die dortige Uhr eine beliebige Zeit weiter gelaufen ist, die gleichen Messungen wiederholt, so findet er genau dieselben Ergebnisse. Dies ist der Begriff der Starrheit.

Vorausgesetzt, daß die Bewegung des starren Körpers in der Richtung der X-Achse unseres festen Koordinatensystems erfolgt, findet derselbe Beobachter ferner, wenn er sein Augenmerk auf die an einem Punkt A' des starren Körpers vorbeiziehenden festen Signale richtet, daß deren y-Koordinaten alle gleich groß sind, und ebenso die z-Koordinaten, daß dagegen die x-Koordinate bei wachsender Zeitangabe der in A' befindlichen beweglichen Uhr ebenfalls wächst, und zwar so, daß einem beliebigen Zuwachs t' der Zeitangabe stets ein Zuwachs der abgelesenen x-Koordinate entspricht, der die Form $a't'$ hat, wo a' eine absolute Konstante bedeutet, unabhängig von der Länge des Zuwachses t', unabhängig von dem Stand der Uhr bei seinem Anfang und unabhängig von der Auswahl des Punktes A'.

Unser bewegter Beobachter kann ferner im bewegten Körper einen Punkt O' finden, an welchem für jede Zeitangabe der dort befindlichen Uhr $y = 0$ und $z = 0$ abgelesen wird, und nicht nur einen solchen Punkt, sondern beliebig viele. Unter diesen kann er einen von O' verschiedenen Punkt X' so auswählen, daß ein Beobachter im festen System, an welchem O' und X' vorbeiziehen, den Punkt X' bei einer früheren Zeitangabe seiner festen Uhr vorbeistreichen sieht als den Punkt O'.

Nun kann der Bewohner des festen Körpers durch die Punkte O', X' eine Gerade legen. Er findet, daß diese alle Punkte enthält, an denen bei jeder Angabe der mitbewegten Uhr $y = 0$, $z = 0$ abgelesen wird.

Darauf kann er einen Punkt P' finden, wo immer noch dauernd $z = 0$, aber für y ein positiver Wert abgelesen wird, nun durch $O'X'$ und P' eine Ebene legen und in dieser im Punkte O' ein Lot $O'Y'$ errichten, dessen positive Richtung nach der Seite weist, wo P' liegt. Diese Ebene enthält alle Punkte, an denen dauernd $z = 0$ abgelesen wird. Auf ihr kann der bewegte Beobachter in O' ein Lot $O'Z'$ errichten nach der Seite hin, wo positive Werte von z abgelesen werden. Damit ist für den bewegten Körper ein rechtwinkliges Achsenkreuz konstruiert. Nach Annahme einer beliebigen mitbewegten Strecke als Längeneinheit können jetzt jedem Punkte des bewegten Körpers drei Koordinaten $x'y'z'$ in bezug auf dieses Achsenkreuz zugeordnet werden. Man kann sich ferner an dem starren Körper genügend viele gegen

ihn feste Signale angebracht und an jedem derselben die Koordinaten seines Standortes in bezug auf das mitbewegte Achsenkreuz angeschrieben denken.

Nun sei ein gegen das feste Koordinatensystem feststehender Beobachter in einem beliebigen Punkte aufgestellt. Dann sieht er Punkte des starren Körpers an sich vorüberziehen, welche in bezug auf das System $O'X'Y'Z'$ alle dieselbe zweite und dieselbe dritte Koordinate haben, während die erste x' sich bei gleichen Vermehrungen der Zeitangabe seiner Uhr um gleiche Beträge vermindert, so daß einer Vermehrung der Zeitangabe der Uhr um t eine Verminderung der abgelesenen Koordinate x' um einen Betrag von der Form at entspricht, wo a wieder eine Konstante bedeutet.

Die Erfahrung lehrt uns, daß die Gesamtheit dieser Erscheinungen möglich ist. Hiervon ausgehend können wir nun unsere Betrachtungen umkehren und zu einer Erklärung umbilden, indem wir sagen: Wenn die und die eben näher beschriebenen Erscheinungen beobachtet werden, so reden wir von einer gleichförmigen Bewegung eines starren Körpers in der Richtung der X-Achse.

Vor der endgültigen Formulierung einer solchen Erklärung wäre noch festzustellen, welche der erwähnten Erscheinungen etwa denknotwendige Folgen der übrigen sind, und welche als voneinander unabhängige Voraussetzungen besonders erwähnt werden müssen. Aber diese vielleicht nicht ganz leicht zu lösende Aufgabe soll hier nicht näher erörtert werden.

Nun werde zunächst die Längeneinheit für das bewegte System bestimmt. Ein mitbewegter Beobachter befinde sich in einem außerhalb der Achse $O'X'$ liegenden Punkte der $X'Y'$-Ebene, dessen zweite Koordinate bei der für das System $O'X'Y'Z'$ vorläufig angenommenen Längeneinheit den Wert y'_0 habe. Die festen Signale, über welche er hinwegfährt, haben alle eine und dieselbe zweite Koordinate y_0. Falls diese von y'_0 verschieden ist, kann der Bewohner des bewegten Körpers durch Änderung seiner Längeneinheit erreichen, daß $y'_0 = y_0$ wird. Wir denken uns diese Forderung erfüllt und sehen es als eine Erfahrungstatsache an, daß dann von selbst für jeden Punkt des bewegten Körpers $y' = y$ und $z' = z$ wird. Wir betrachten es ferner als eine Erfahrungstatsache, daß dieser Zustand der Übereinstimmung gerade dann eintritt, wenn einer der im festen System gebrauchten Maßstäbe an die Bewohner des bewegten Körpers herüber gereicht und von diesen letzteren bei ihren Messungen benutzt wird. Demgemäß kennzeichnen wir die eben getroffene Festsetzung auch kurz durch die Aussage, daß die Längeneinheit in unseren beiden Koordinatensystemen die nämliche sein soll.

Jetzt gehen wir an die Einstellung der festen und der bewegten Uhren. Dabei wollen wir zunächst nur solche Uhren ins Auge fassen, welche sich auf der Achse OX befinden. Zum Zweck der Einstellung dieser Uhren bezeichnen wir mit b eine zunächst beliebige Konstante, für die wir später einen oberhalb 1 liegenden Wert nehmen werden, und stellen nun die in einem beliebigen festen Punkt P mit der Abszisse x befindliche feste Uhr in dem Augenblick auf null, wo derjenige Punkt des bewegten Körpers vorübergeht, welcher in bezug auf den mitbewegten Anfangspunkt O die Abszisse

$$x' = bx$$

hat. Insbesondere wird also die in O befindliche Uhr dann auf null gestellt, wenn O' mit O zusammenfällt.

Zu der eben angegebenen Festsetzung gelangt man durch folgende Überlegung: Man denke sich darüber, wann die einzelnen auf der Achse OX befindlichen festen Uhren auf null zu stellen sind, irgendeine bestimmte Verfügung getroffen. Dann gehört zu jedem festen Punkt P der Achse OX ein bestimmter, dem starren Körper angehörender Punkt P', welcher gerade dann mit P zusammenfällt, wenn die dort befindliche feste Uhr auf null zeigt. Versteht man nun unter x die Abszisse des Punktes P in bezug auf den Anfang O und unter x' die Abszisse des Punktes P' in bezug auf den Anfang O', so ist x' eine Funktion von x, da ja jedem Wert von x ein bestimmter Wert von x' zugeordnet ist. Das allgemeinste Verfahren zur Einstellung der auf OX befindlichen festen Uhren würde also darin bestehen, irgendeine Funktion $f(x)$ des unbeschränkt veränderlichen Argumentes x nach Belieben anzunehmen und hierauf die im Punkt P mit der Abszisse x befindliche feste Uhr dann auf null zu stellen, wenn derjenige Punkt des starren Körpers, der in bezug auf den mitbewegten Anfang O' die Abszisse $x' = f(x)$ hat, mit P zusammenfällt.

Aber nun soll keine Gegend des Raumes von einer anderen irgendeine innere Verschiedenheit voraushaben, und ebensowenig irgendein Teil des bewegten Körpers eine solche Verschiedenheit von einem anderen Teil. Daraus ergibt sich folgendes: Es seien $A_1, A_2, A_3, \ldots$ Punkte auf OX und $A'_1, A'_2, A'_3, \ldots$ diejenigen Punkte auf $O'X'$, mit deren Hilfe die in den ersteren Punkten befindlichen Uhren auf null gestellt werden. Dann müssen, wenn $A_1, A_2, A_3, \ldots$ in gleichen Abständen aufeinander folgen, auch $A'_1, A'_2, A'_3, \ldots$ gleiche Abstände voneinander haben. Gleich großen

Zunahmen von x müssen also gleich große Zunahmen von $f(x)$ entsprechen. Daraus folgt, daß $f(x)$ eine lineare Funktion von x, also

$$f(x) = bx + \mu$$

sein muß, wo b und μ Konstante bedeuten. Von diesen darf nun schließlich die zweite, μ, gleich null gesetzt werden, da man, wenn μ von null verschieden sein sollte, durch Verlegung des Anfangspunktes des beweglichen Systemes stets erreichen könnte, daß μ den Wert o bekommt.

Zur Verdeutlichung unserer weiteren Überlegungen wird es nun wesentlich beitragen, wenn wir die Ablesungen, welche in einem und demselben Augenblick an einem und demselben Orte an den dort befindlichen festen und beweglichen Signalen und Uhren gemacht werden können, fortgesetzt in Zahlentafeln zusammenstellen. Auf Grund unserer bisherigen Überlegungen ist es bereits möglich, die drei ersten Spalten der so entstehenden, später noch weiter fortzusetzenden Tafel bis auf eine Stelle auszufüllen, und ihnen auch noch eine vierte Spalte anzureihen. Wir erhalten so den folgenden Anfang:

		1	2	3	4
festes System	Abszisse	o	o	x	x
	Zeit . .	o	t	o	t
bewegter Körper	Abszisse	o	$-at$	bx	$bx-at$
	Zeit . .				

Dabei ergibt sich die Angabe der Spalte 2 aus der früher erwähnten Tatsache, daß für einen festen Beobachter die Abszissen der vorbeiziehenden beweglichen Signale während der Zeit t um den Betrag at abnehmen. Die Angabe der Spalte 3 ist Folge unserer Festsetzung über die Einstellung der festen Uhren, und aus ihr ergibt sich Spalte 4, wenn man bedenkt, daß auch am Ort mit der Abszisse x die am bewegten Körper abgelesene Abszisse x um at abnimmt, wenn die feste Uhr um t vorrückt.

In ähnlicher Weise wie die festen richten wir die bewegten Uhren: Für jeden beliebigen Wert von x' stellen wir nämlich diejenige bewegte Uhr, die in bezug auf den Anfang O' die Abszisse x' hat, dann auf null, wenn sie über den festen Punkt mit der Abszisse bx' wegstreicht. Dann geht diese Uhr in dem Augenblick, wo sie auf t' steht, über den Punkt mit der Abszisse $x = bx' + a't'$ weg. In unserer Tafel können wir nunmehr die letzte Zeile der Spalte 1 durch Einsetzen einer Null ausfüllen. Außerdem können wir drei weitere Spalten hinzufügen, so daß die Tafel jetzt folgendermaßen aussieht:

		1	2	3	4	5	6	7
festes System	Abszisse	o	o	x	x	$a't'$	bx'	$bx'+a't'$
	Zeit . .	o	t	o	t			
bewegter Körper	Abszisse	o	$-at$	bx	$bx-at$	o	x'	x'
	Zeit . .	o				t'	o	t'

Die getroffenen Bestimmungen machen, da sie die Zeitangaben verschiedener Uhren zueinander in Beziehung setzen, die Messung von Geschwindigkeiten möglich. Die Grundlage hierfür bildet die folgende Erklärung: Wenn ein Punkt P sich auf der Achse OX von einem Punkte A_1 mit der Abszisse x_1 nach einem Punkte A_2 mit der Abszisse x_2 bewegt und bei seinem Abgang von A_1 an der dortigen festen Uhr die Zeit t_1 und bei seiner Ankunft in A_2 an der dortigen Uhr die Zeit t_2 abgelesen wird, so nennt man den Bruch $\frac{x_2 - x_1}{t_2 - t_1}$ die mittlere Geschwindigkeit des Punktes P bei der betrachteten Bewegung. — Hieraus ergeben sich dann die Begriffe der gleichförmigen Bewegung und der Geschwindigkeit schlechthin in bekannter Weise.

Zur Messung einer mittleren Geschwindigkeit ist nach der eben erwähnten Erklärung die Ablesung zweier verschiedenen Uhren erforderlich, die sich an verschiedenen Orten befinden. Dieser Umstand ist wesentlich und läßt sich nicht etwa durch eine Abänderung der aufgestellten Erklärung vermeiden. Bei oberflächlicher Betrachtung erscheint allerdings der Einwand möglich, daß ein im Eisenbahnzug reisender Beobachter nicht nötig hätte, die Zeit, die er zur Zurücklegung einer gegebenen Strecke braucht, aus den Ablesungen der am Anfang und am Ende dieser Strecke befindlichen Stationsuhren durch Subtraktion zu ermitteln, sondern auch an einer einzigen mitgeführten Uhr ablesen könnte. Aber dieser Einwand erweist sich schon deswegen als nicht stichhaltig, weil man von Geschwindigkeit auch beim Schall, beim Licht, bei der über den Ozean eilenden Flutwelle und anderen Erscheinungen redet, denen man keine Uhren mit auf den Weg geben kann. Will man auch derartige Fälle mit umfassen, so bleibt nichts anderes übrig, als bei der Geschwindigkeitsmessung grundsätzlich den Gebrauch zweier verschiedenen Uhren vorauszusetzen. Dann wird aber natürlich die Größe einer jeden Geschwindigkeit von der Art der Einstellung der im Raum verteilten Uhren abhängig.

Insbesondere können wir nach der Geschwindigkeit fragen, mit welcher sich der Punkt O' auf OX bewegt: Dieser Punkt verläßt den Punkt O, wenn die dortige Uhr auf null steht.

Ist ferner x die Abszisse eines anderen auf OX festen Punktes und t der Stand der dortigen Uhr beim Eintreffen des Punktes O', so ist

$$bx - at = 0.$$

Denn einerseits gehört nach Spalte 4 der Tafel zu den Ablesungen x und t im festen System die Abszissenablesung $(bx - at)$ am bewegten Körper, und andererseits muß diese Ablesung den Wert 0 ergeben, da es ja gerade der Anfangspunkt O des bewegten Achsenkreuzes ist, der sich zur Zeit t am Orte x befindet. Hieraus ergibt sich für die gesuchte Geschwindigkeit der Wert

$$v = \frac{x}{t} = \frac{a}{b}.$$

Auch die Bewohner des bewegten Körpers können von einer Geschwindigkeit reden, mit welcher die längs der Achse OX aufgestellten festen Signale an ihnen vorüberziehen. Durch ganz ähnliche Überlegungen wie eben findet sich aus Spalte 7 für diese Geschwindigkeit der Wert

$$v' = -\frac{a'}{b}.$$

Nun hängt der Zahlenwert der Konstanten a' durchaus davon ab, wie die Bewohner des bewegten Körpers ihre Zeiteinheit gewählt haben. Denn a' ist nichts weiter als der Betrag, um den die von einem und demselben Punkte des bewegten Körpers aus an den festen Signalen abgelesene Abszisse in jener Zeiteinheit zunimmt. Durch passende Wahl der für den bewegten Körper geltenden Zeiteinheit läßt sich daher erreichen, daß $a' = a$ wird.

Wir setzen von jetzt an voraus, daß dies geschehen sei, und sagen dann, daß die bewegten Uhren gerade so gehen wie die festen. Dabei betrachten wir es als eine Erfahrungstatsache, daß dieser Zustand der Übereinstimmung gerade dann eintritt, wenn eine der festen Uhren in den bewegten Körper als Modell herübergereicht und alle anderen Uhren des bewegten Körpers so wie diese eingerichtet werden.

Nunmehr wird $v' = -v$ und $a = a' = bv$, und dadurch, daß man diese Werte einsetzt, treten an die Stelle der Spalten 4 und 7 der Zahlentafel die beiden folgenden Spalten 8 und 9:

		8	9
festes System	Abszisse	x	$b(x' + vt')$
	Zeit . .	t	
bewegter Körper	Abszisse	$b(x - vt)$	x'
	Zeit . .		t'

Jetzt können wir auch die in diesen Spalten noch leer gebliebenen Plätze ausfüllen. Bezeichnen wir die in Spalte 8 an letzter Stelle einzusetzende Zahl vorläufig mit u, so folgt aus Spalte 9, daß

$$x = b\{b(x - vt) + vu\},$$

also

$$u = -\frac{b^2 - 1}{bv}x + bt$$

sein muß. Ähnlich ergibt sich, daß die leere Stelle in Spalte 9 durch den Ausdruck

$$\frac{b^2 - 1}{bv}x' + bt'$$

auszufüllen ist. Somit ergeben sich jetzt die folgenden Spalten 10 und 11:

		10	11
festes System	Abszisse	x	$b(x' + vt')$
	Zeit . .	t	$\frac{b^2 - 1}{bv}x' + bt'$
bewegter Körper	Abszisse	$b(x - vt)$	x'
	Zeit . .	$-\frac{b^2 - 1}{bv}x + bt$	t'

Nunmehr enthalten unsere Angaben außer der Geschwindigkeit v nur noch eine willkürlich wählbare Konstante, nämlich b. Diese können wir nach willkürlicher Annahme einer beliebigen oberhalb v liegenden Geschwindigkeit c, z. B. der Geschwindigkeit des Lichtes, vorausgesetzt, daß v kleiner ist als diese letztere, so bestimmen, daß ein Vorgang, der im festen System längs OX gleichförmig mit der Geschwindigkeit c fortschreitet, auch im bewegten Körper längs $O'X'$ mit derselben Geschwindigkeit fortzuschreiten scheint. Geht nämlich dieser Vorgang vom Punkte O zur Zeit null aus, so erreicht er den Punkt mit der positiven Abszisse x, wenn dort $t = \frac{x}{c}$ ist. Gleichzeitig werden dort nach Spalte 10 der Tafel

$$x' = b\left(x - v\frac{x}{c}\right) = bx\left(1 - \frac{v}{c}\right) \quad \text{und}$$

$$t' = -\frac{b^2 - 1}{bv}x + b\frac{x}{c} = bx\left(\frac{1}{c} - \frac{b^2 - 1}{b^2 v}\right)$$

abgelesen. Damit auch für den bewegten Körper die Geschwindigkeit c herauskomme, muß

$$x' = ct'$$

oder

$$1 - \frac{v}{c} = 1 - \frac{c(b^2 - 1)}{b^2 v}$$

oder

$$b^2 v^2 = b^2 c^2 - c^2$$

oder

$$b^2 = \frac{c^2}{c^2 - v^2}$$

sein. Dies tritt ein, wenn $c > v$ und

$$b = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad \text{ist.}$$

Diesen speziellen Wert von b bezeichnen wir nun bleibend durch β, so daß

$$\beta = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}; \quad \beta^2 = \frac{c^2}{c^2 - v^2}$$

ist. Wir erhalten dann als Endergebnis die beiden folgenden unsere Tafel abschließenden Spalten 12 und 13:

		12	13
festes System	Abszisse	x	$\beta(x' + vt')$
	Zeit . .	t	$\beta\left(\frac{v}{c^2}x' + t'\right)$
bewegter Körper	Abszisse	$\beta(x - vt)$	x'
	Zeit . .	$\beta\left(-\frac{v}{c^2}x + t\right)$	t'

Nun findet sich, daß ein Lichtstrahl, der im festen System längs der x-Achse in deren negativer Richtung fortschreitet, also die Geschwindigkeit $(-c)$ hat, ganz von selbst im bewegten System ebenfalls die Geschwindigkeit $(-c)$ besitzt. Denn geht dieser Strahl vom Punkte O zur Zeit null aus, so erreicht er den Punkt mit der negativen Abszisse $(-l)$, wenn die dortige Uhr die Zeit $t = \frac{l}{c}$ zeigt. Dann wird aber in demselben Punkte

$$x' = -\beta\left(l + v\frac{l}{c}\right) = -\beta l\left(1 + \frac{v}{c}\right)$$

und $$t' = \beta\left(\frac{v}{c^2}l + \frac{l}{c}\right) = \beta\frac{l}{c}\left(1 + \frac{v}{c}\right)$$

abgelesen, und es wird

$$\frac{x'}{t'} = -c,$$

wie behauptet wurde.

Das Ergebnis, daß ein Lichtstrahl in bezug auf den bewegten Körper immer dieselbe Geschwindigkeit hat, einerlei ob er sich in der Bewegungsrichtung desselben oder in entgegengesetztem Sinne fortpflanzt, hat zunächst etwas sehr Überraschendes. Denn auf Grund der uns geläufigen Vorstellungen erwarten wir unwillkürlich, die Geschwindigkeit im ersteren Falle kleiner zu finden als im letzteren. Aber dieses Befremden schwindet, wenn wir die Übereinstimmung der beiden Geschwindigkeiten als das auffassen, was sie tatsächlich ist, nämlich ein Ergebnis der Verfügungen, die wir über die Einstellung der an verschiedenen Orten befindlichen Uhren getroffen haben.

Solche Verfügungen waren nun bisher nur für die auf den Achsen OX und $O'X'$ befindlichen Uhren getroffen worden. Jetzt soll Entsprechendes auch für alle übrigen Uhren festgesetzt werden. Dies geschieht durch folgende Vorschriften:

Die feste Uhr in x, y, z werde auf null gestellt, wenn der Punkt mit den Koordinaten

$$x' = \beta x; \quad y' = y; \quad z' = z$$

in bezug auf das bewegte Achsenkreuz daran vorübergeht. Dann wird von selbst, wenn diese Uhr die Zeit t zeigt, an ihrem Orte die Abszisse

$$x' = \beta(x - vt)$$

abgelesen.

Umgekehrt werde die im Punkte x', y', z' befindliche bewegliche Uhr auf null gestellt, wenn sie an dem festen Punkte mit den Koordinaten

$$x = \beta x'; \quad y = y'; \quad z = z'$$

vorübergeht. Dann wird am Orte dieser beweglichen Uhr, wenn sie auf t' zeigt, von selbst

$$x = \beta(x' + vt')$$

abgelesen, und daraus folgt in Verbindung mit dem Vorangehenden, daß auch außerhalb der Achsen OX und $O'X'$ ebenso wie auf diesen selbst zu den Angaben x, t die gleichzeitige Ablesung

$$t' = \beta\left(-\frac{v}{c^2}x + t\right)$$

an der betreffenden beweglichen Uhr und umgekehrt zu den Angaben $x't'$ die Ablesung

$$t = \beta\left(\frac{v}{c^2}x' + t'\right)$$

an der betreffenden festen Uhr gehört.

Bei diesen Festsetzungen ergibt sich, daß eine Lichtwelle, die sich im festen System von irgendeinem Punkte aus nach allen Seiten hin mit derselben Geschwindigkeit c ausbreitet, auch im bewegten Körper nach allen Richtungen hin mit der Geschwindigkeit c vorzudringen scheint. Denn geht eine solche Lichtwelle vom Punkte O zur Zeit null aus, und ist t die Zeit, welche in dem festen Punkte x, y, z an der dortigen festen Uhr abgelesen wird, wenn die Lichtwelle eintrifft, so ist

$$x^2 + y^2 + z^2 - t^2c^2 = 0.$$

Sind ferner x', y', z', t' die am nämlichen Orte zur gleichen Zeit zu machenden Ablesungen an dem bewegten Signal und der bewegten Uhr, welche sich dort befinden, so ist

$$x = \beta(x' + vt'); \; y = y'; \; z = z'; \; t = \beta\left(\frac{v}{c^2}x' + t'\right),$$

also $$\beta^2(x'^2 + 2vx't' + v^2t'^2) + y'^2 + z'^2 - \beta^2\left(\frac{v^2}{c^2}x'^2 + 2vx't' + c^2t'^2\right) = 0.$$

Hieraus folgt aber unter Berücksichtigung der Gleichung

$$\beta^2(c^2 - v^2) = c^2$$

sofort, daß auch

$$x'^2 + y'^2 + z'^2 - c^2t'^2 = 0$$

ist. Damit ist aber die ausgesprochene Behauptung bewiesen.

Hieraus folgt zunächst, daß genau dieselbe Einstellung der festen wie der beweglichen Uhren, die wir durch unsere Festsetzungen hervorgebracht haben, auch durch Lichtsignale bewirkt werden könnte. Man brauchte nur vom Punkte O in dem Augenblick, wo der Punkt O' mit ihm zusammenfällt, ein Lichtsignal auszusenden und nun für jeden beliebigen positiven Wert von r jede im Abstand r von O befindliche

feste Uhr und ebenso jede im Abstand r von O' befindliche bewegliche Uhr beim Eintreffen dieses Lichtsignales auf die Zeit $\frac{r}{c}$ zu stellen.

Ferner ergibt sich, daß bei unseren Festsetzungen jede Berechtigung wegfällt, das eine unserer beiden Koordinatensysteme durch das Eigenschaftswort „fest" vor dem anderen zu bevorzugen. Denn an den gegenseitigen Beziehungen beider Systeme ändert sich nichts, wenn man das System $O'X'Y'Z'$ als das feste System ansieht und zugleich v mit $-v$ vertauscht. Ein Beobachter, der die Angaben voneinander entfernter Uhren sowohl im Weltall als auf der Erde mit Hilfe von Lichtsignalen miteinander vergleicht, kann daher durch Beobachtungen an Lichtstrahlen, die sich durch den leeren Raum fortpflanzen, niemals entscheiden, ob die Erde sich gegen einen als Träger dieser Lichtstrahlen gedachten Äther bewegt oder nicht, geschweige denn die Geschwindigkeit einer etwaigen Bewegung ermitteln.

Bisher haben wir angenommen, daß der gegen unser festes Koordinatensystem bewegte Körper von Wesen bewohnt sei, mit denen wir uns verständigen können. Diese Voraussetzung ist nicht mehr erfüllt, wenn wir uns unter dem bewegten Körper einen Planeten, oder einen Fixstern, oder ein in einem Kathodenstrahl an uns vorbeifliegendes Elektron vorstellen. Es ist daher noch folgende Frage zu beantworten: Wie können sich die Bewohner des festen Systems durch Beobachtungen, die lediglich in diesem System angestellt sind, von den Vorgängen im bewegten Körper eine Vorstellung verschaffen? Die Antwort lautet: Nur auf dem Weg der Umfrage: Eine größere Anzahl Beobachter müssen sich in verschiedenen festen Punkten aufstellen und aufzeichnen, was sie zu vorher verabredeten Zeiten an den dann mit ihren Standorten zusammenfallenden Punkten des bewegten Körpers beobachten. Das so gewonnene Material muß an eine Sammelstelle eingesandt und dort bearbeitet werden.

Dieses Verfahren läßt sich durch Benutzung der Momentphotographie abkürzen. Denkt man sich etwa auf der Achse OY in einem hinreichend weit von O entfernten Punkt einen genügend empfindlichen photographischen Apparat aufgestellt und gegen O hin gerichtet, so gibt eine Momentaufnahme, die mit diesem Apparat gemacht wird, von den Zuständen, die zu einer und derselben Zeit auf einem nicht allzuweit ausgedehnten, den Punkt O als Mittelpunkt enthaltenden Teil der x-Achse herrschen, mit einem Schlage ein näherungsweise richtiges Bild.

Es hat nun keine Schwierigkeit, sich klar zu machen, was derartige Beobachtungen ergeben müssen. Denkt man sich z. B. den Verschluß des Apparates dann einen Augenblick geöffnet, wenn dasjenige Licht eintrifft, das bei der Zeitangabe null der festen Uhren von den in einer gewissen Nähe des Punktes O auf der Achse OX befindlichen festen und den mit ihnen zusammenfallenden beweglichen Signalen ausgesandt wurde, so erhält man ein Bild, in dessen Mitte die Punkte O und O' vereinigt erscheinen, und in dem jede der photographierten festen Uhren auf null zeigt. Dies Bild zeigt ferner auf der Achse OX links und rechts vom Punkte O' zwei äußerste bewegliche und zugleich zwei mit ihnen in Deckung befindliche feste Signale. Sind nun $(-x')$ und x' die Abszissen der beiden ersteren in bezug auf O' und $(-x)$ und x die Abszissen der letzteren in bezug auf O, so ist nicht etwa $x' = x$, sondern nach Spalte 12 der Tafel wegen $t = 0$

$$x' = \beta, \text{ also umgekehrt } x = \frac{x'}{\beta}.$$

Das heißt aber in anderen Worten: Der Abstand der beiden beweglichen Signale, für den ein Bewohner des bewegten Körpers durch unmittelbare Messung den Wert $2x'$ findet, scheint einem feststehenden Beobachter nur die Länge $\frac{2x'}{\beta}$ zu haben. Ähnlich erscheinen einem solchen Beobachter auch alle anderen zur Achse $O'X'$ parallelen bewegten Strecken kürzer als einem mitbewegten Beobachter.

Der Begriff der Gestalt eines starren Körpers ist hiernach kein absoluter. Ein und derselbe Körper scheint vielmehr verschiedene Gestalten zu haben, je nachdem man ihn von einem Standpunkt beobachtet, der gegen ihn fest oder bewegt ist. Von einem mitbewegten Achsenkreuz aus erscheinen alle seine Abmessungen am größten. Betrachtet man dagegen den Körper von einem Achsenkreuz aus, welches sich gegen ihn nach irgendeiner Richtung hin bewegt, so erhält man ein affines in der Bewegungsrichtung verkürztes Bild, also ein Flachrelief. Und dadurch, daß man das Achsenkreuz schnell genug bewegt, kann man dieses Flachrelief so dünn machen wie man will.

Zweitens findet sich, daß auch der Begriff der Gleichzeitigkeit ein relativer ist. Hat man nämlich zwei feste Punkte P_1, P_2 im Abstand a und zwei Ereignisse, von denen das eine E_1 im Punkte P_1 zur Zeit t_1 und das andere E_2 im Punkte P_2 nach Angabe der dortigen festen Uhr zu einer späteren Zeit t_2 eintritt, so kann man, sobald

$$t_2 - t_1 < \frac{a}{c}$$

ist, immer einen bewegten Körper finden, von dem aus beide Ereignisse gleichzeitig erscheinen, oder auch E_2 früher als E_1. Um dies einzusehen, denke man sich ein festes Achsenkreuz $OXYZ$ so angenommen, daß die Achse OX zu der Geraden P_1P_2 parallel ist, und sodann unter Beibehaltung aller bisherigen Bezeichnungen einen starren Körper in der Richtung der Achse OX bewegt. Dann liest man, wenn x die erste Koordinate des Punktes P_1 in bezug auf das feste Achsenkreuz bedeutet, an der zur Zeit t_1 daselbst befindlichen beweglichen Uhr nach Spalte 12 der Tafel die Zeit

$$t'_1 = \beta\left(-\frac{v}{c^2}x + t_1\right)$$

ab. Ähnlich ergibt im Punkte P_2, der im festen Koordinatensystem die erste Koordinate $(x+a)$ hat, eine zur Zeit t_2 vorgenommene Ablesung an der dann mit P_2 sich deckenden beweglichen Uhr die Zeit

$$t'_2 = \beta\left[-\frac{v}{c^2}(x+a) + t_2\right]$$
$$= t'_1 - \beta\left[\frac{va}{c^2} - (t_2 - t_1)\right].$$

Ist nun

$$\frac{va}{c^2} - (t_2 - t_1) > 0,$$

das heißt

$$v > c\,\frac{c(t_2 - t_1)}{a},$$

so erscheint den Bewohnern des starren Körpers der Eintritt des Ereignisses E_2 in der Tat früher oder wenigstens nicht später als der des Ereignisses E_1.

Drittens endlich hat ein feststehender Beobachter, wenn er eine und dieselbe bewegte Uhr verfolgt, den Eindruck, daß diese langsamer geht als die festen Uhren. Denn faßt er etwa diejenige bewegte Uhr, die zur Zeit null am Punkte O vorüberging und damals ebenfalls die Zeit null zeigte, wieder ins Auge, wenn sie an dem Punkte mit der positiven x-Koordinate vt und der dort befindlichen die Zeit t zeigenden festen Uhr vorübergeht, so liest er an ihr nicht etwa die Zeit t, sondern nach Spalte 12 der Tafel nur die Zeit

$$t' = \beta\left(-\frac{v}{c^2}vt + t\right) = \frac{\beta(c^2 - v^2)}{c^2}\,t = \frac{1}{\beta}\,t$$

ab. Auch der Gang einer Uhr scheint also davon abhängig, ob und in welcher Weise sie sich gegen den Beobachter bewegt. Aber auch hierin liegt nichts Wunderbares, da die gleiche bewegte Uhr mit anderen und anderen festen Uhren verglichen wird, die eben alle anfänglich so gestellt sind, daß die erwähnte Erscheinung herauskommt.

(Eingegangen 24. Juni 1910.)

Personalien.

(Die Herausgeber bitten die Herren Fachgenossen, der Redaktion von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Technischen Hochschule Berlin Dr. Siegfried Hilpert für theoretische Chemie in ihrer Anwendung auf die Prozesse der Hüttenbetriebe, an der Universität Breslau Dr. K. Langheld für Chemie, an der Universität Tübingen Dr. A. Magnus für physikalische Chemie, der Privatdozent für allgemeine und analytische Mechanik an der Technischen Hochschule Lemberg Dr. Alfred Denizot für Physik an der Universität Lemberg.

Ernannt: Der Privatdozent an der Universität Leipzig Dr. Hermann Scholl zum a. o. Professor für angewandte Chemie ebenda, die Assistantprofessoren an der Princeton-Universität Oswald Veblen zum Professor der Mathematik und William Foster zum Professor der Chemie ebenda, Oliver Dimon Kellogg zum Professor der Mathematik an der University of Missouri, Geo. H. Hallett zum Professor der Mathematik an der University of Pennsylvania in Philadelphia, der Abteilungsvorsteher am Physikalischen Institut der Universität Breslau Privatdozent Dr. Clemens Schaefer zum a. o. Professor, der Privatdozent an der Technischen Hochschule München Dr.-Ing. Martin Näbauer zum ord. Professor der Geodäsie an der Technischen Hochschule Braunschweig, der Privatdozent an der Universität Breslau Dr. P. Ehrenberg zum ord. Professor für Chemie, Mineralogie und Geologie an der Forstakademie Hann.-Münden, Dr. V. N. Rosevare zum Professor der Mathematik an der neueröffneten Universität des Südafrikanischen Bundes in Natal, der Dozent an der Bergakademie in Berlin Wilhelm Philippi zum Professor, der Observator am Geodätischen Institut in Potsdam Professor Dr. Hecker kommissarisch zum Direktor der Hauptstation für Erdbebenforschung in Straßburg, der Ingenieur für Mikrographie und Dozent für Materialprüfung an der Technischen Hochschule Stuttgart Richard Baumann zum a. o. Professor.

Berufen: Der Assistent an der Physikalisch-technischen Reichsanstalt in Charlottenburg Dr. Gustav Leithäuser als Dozent der Physik an die Technische Hochschule Hannover.

Verliehen: Dem Privatdozenten für Physik an der Universität Bonn Dr. Paul Eversheim der Titel Professor.

Auszeichnung: Die Harvard-Universität ernannte den Professor der Chemie Theodore William Richards zum Ehrendoktor der Naturwissenschaft.

In den Ruhestand: Der Professor der Mathematik an der Cornell-Universität Ithaca Luc. Aug. Wait.

Gestorben: Der ehemalige Professor der Physik am Owens-College Manchester T. H. Core, der frühere Professor der Physik an der Universität Jena Geheimrat Dr. Adolf Winkelmann, der Direktor der Nikolai-Sternwarte in Moskau Professor Dr. Sokolov (durch ein bedauerliches Versehen ist leider irrtümlich [diese Zeitschr. **11**, 696, 1910] der Professor der Physik und Geographie an der Universität Moskau Dr. Alex. Petr. Sokolov als gestorben angegeben).

Gesuche.

Physiker, Dr. phil.,

mit langjähriger Assistentenpraxis, auch in der Technik bereits tätig gewesen, **sucht** Stellung in Technik bzw. Industrie. Gef. Off. unter **G. H. 1498** an den Verlag dieser Zeitschrift.

Physiker oder Physikerin

für ein Fabrikslaboratorium sofort **gesucht.** Unter **P. Z. 85291** an die Annoncenexpedition M. Dukes Nachf., Wien I/1.

Für die Redaktion verantwortlich Professor Dr. Friedrich Krüger in Danzig-Langfuhr. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.